



Уральский
федеральный
университет

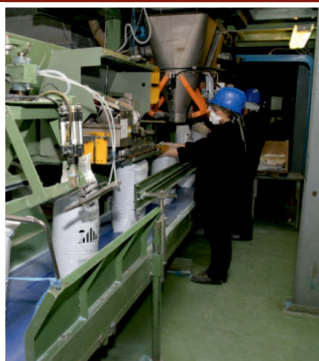
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт
материаловедения
и металлургии

**А. Б. ЛЕБЕДЬ
Л. Ф. АКУЛИЧ
С. С. НАБОЙЧЕНКО**

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ СУЛЬФАТА МЕДИ И НИКЕЛЯ СЕРНОКИСЛОГО НА ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

А. Б. Лебедь, Л. Ф. Акулич, С. С. Набойченко

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ СУЛЬФАТА МЕДИ И НИКЕЛЯ СЕРНОКИСЛОГО НА ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
«Металлургия»

Под общей редакцией чл.-кор. РАН,
заслуженного деятеля науки и техники РФ,
профессора доктора техн. наук С. С. Набойченко

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 661.856'053+661.874'053(075.8)

ББК 24.12я73+35.288я73

ЛЗЗ

Рецензенты:

кафедра химии Уральского государственного аграрного университета
(завкафедрой, проф. д-р техн. наук Н. М. Барбин);

начальник участка исследовательских работ ЗАО «Кыштымский
медэлектролитный завод», канд. техн. наук В. М. Шабалин

Лебедь, А. Б.

ЛЗЗ Получение солей сульфата меди и никеля серноокислого на ОАО «Урал-
электромедь»: учебное пособие / А. Б. Лебедь, Л. Ф. Акулич, С. С. Набой-
ченко. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 136 с.

ISBN 978-5-7996-1390-7

В книге приведены сведения, характеризующие существующие технологии переработки отработанного электролита, выводимого из процесса электролитического рафинирования меди. Дано описание химического поведения и приведены основные физико-химические характеристики процессов растворения меди в серноокислых растворах, очистки серноокислых растворов от мышьяка, электроэкстракции меди из никелевых серноокислых растворов, вакуум-кристаллизации насыщенных растворов сульфата меди и никеля серноокислого с получением товарной продукции, соответствующей требованиям ГОСТов.

Предоставлено описание работы основного оборудования, задействованного в производстве солей сульфата меди и никеля серноокислого.

Рассмотрены классические технологии переработки отработанного электролита и извлечения меди и никеля на ОАО «Уралэлектромедь».

Предназначено для студентов, обучающихся по программам «Современные технологии получения цветных металлов» и «Гидрометаллургические технологии переработки техногенных и вторичных ресурсов».

Библиогр.: 9 назв. Табл. 23. Рис. 40. Прил. 3.

УДК 661.856'053+661.874'053(075.8)

ББК 24.12я73+35.288я73

ISBN 978-5-7996-1390-7

© Уральский федеральный
университет, 2015

Оглавление

Введение	5
Глава I. Кинетика растворения меди в серной кислоте	10
Глава II. Теоретические основы получения медных гранул	19
Глава III. Очистка сернокислых растворов от мышьяка	25
Глава IV. Теоретические основы процесса выпарки	49
Глава V. Теоретические основы процесса кристаллизации	51
Глава VI. Способы удаления влаги	57
Глава VII. Получение солей сульфата никеля (II)	65
7.1. Теория процесса электролиза с малорастворимыми анодами	67
7.2. Практика проведения процесса электроэкстракции меди	73
7.3. Теория процесса химического осаждения	74
7.4. Вывод примесей из технологии получения никеля сернокислого	76
Глава VIII. Получение солей сульфата меди и никеля сернокислого	81
8.1. Принципиальная технологическая схема	81
8.2. Производство медных гранул	83
8.3. Получение меди из отработанного электролита	88
8.4. Вакуумно-выпарная кристаллизация насыщенных растворов сернокислой меди	92
8.5. Разделение суспензии и сушка кристаллов сернокислой меди	97
8.6. Получение мелкодисперсных кристаллов сернокислой меди (II)	102
8.7. Методы контроля и метрологическое обеспечение процесса производства сернокислой меди	103
8.8. Экономические показатели процесса получения сернокислой меди	103

Глава IX. Технологическая схема получения солей никеля сернокислого ...	108
9.1. Электроэкстракция меди из конечного раствора технологии получения сернокислой меди.....	108
9.2. Аппаратурно-технологическая схема получения солей сульфата никеля (II).....	111
9.3. Методы контроля и метрологическое обеспечение процесса производства сульфата никеля	114
9.4. Вывод примесей из технологии получения никеля сернокислого.....	117
Закключение	122
Библиографический список.....	126
Приложение 1	
Глоссарий основных терминов	127
Приложение 2	
Темы рефератов	130
Приложение 3	
Пример технологических расчетов	131

Введение

В процессе электролитического рафинирования меди растворимые примеси из анодов (наиболее вредные — никель, мышьяк и сурьма) переходят в электролит, повышают его вязкость и при определенных условиях образуют хлопья плавучего шлама, которые, осаждаясь на катоде с образованием дендритов, снижают качество катодной меди.

Кроме того, соединения мышьяка, сурьмы, висмута составляют основу «плавучих» шламов, вызывающих зарастание трубопроводов и арматуры.

Поэтому технико-экономические показатели электрорафинирования меди и качество катодной меди в значительной степени зависят от качества электролита, а именно от оптимального соотношения меди и серной кислоты, а также наличия растворенных металлов-примесей (никель, мышьяк, сурьма, железо и др.).

Стабилизация состава медьсодержащего электролита в условиях использования загрязненной примесями анодной меди и интенсификации производства является важной задачей при электролизе.

Наиболее распространенным способом стабилизации медного электролита по содержанию меди, никеля, мышьяка и других примесей является вывод части электролита из циркуляции с компенсацией объема циркуляции конденсатом и серной кислотой.

Объем выводимого электролита рассчитывается с учетом конкретных условий производства. Обычно он составляет 0,1–0,5 м³/т катодной меди.

Количество выводимого на очистку электролита теоретически определяется скоростью накопления примесей до допустимых концентраций. Чаще всего это одна ведущая примесь, по которой делается расчет выводимого электролита, реже — два компонента-примеси.

Расчет выводимого электролита проводится по формуле:

$$V = G_A [Me]_A \cdot \eta / 100 [Me]_Э,$$

где G_A — масса анодов, растворяющихся за сутки в ваннах электролиза, кг; $[Me]_A$, $[Me]_Э$ — соответственно концентрация ведущей примеси в анодах (%) и в электролите (кг/м³); η — степень перехода ведущей примеси в электролит, доли единицы.

Тип ведущей примеси зависит от состава перерабатываемых анодов, но чаще всего ею оказываются никель или мышьяк. Кроме того, за счет различной эффективности катодного и анодного процессов, а также химического растворения в электролит переходит до 3,0–3,5 % меди от массы анодов, которая не осаждается на катоде и накапливается в растворе. Это приводит к необходимости вывода электролита на переработку в ваннах с нерастворимыми анодами или на получение сульфатных солей меди и никеля.

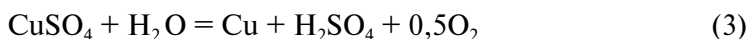
Переработка отработанного электролита в ваннах с нерастворимыми анодами проходит с выделением на катодах основной массы меди:



а на анодах — разряда молекул воды с выделением свободного кислорода:



Таким образом, в ваннах с нерастворимыми анодами электролит обедняется медью и обогащается серной кислотой в результате электрохимического процесса, описываемого суммарной реакцией:



При низких концентрациях меди в растворе в ваннах с нерастворимыми анодами на катоде также происходит выделение мышьяка, сурьмы и других примесей. И если при этом примеси из отработанного электролита выделены с достаточной полнотой, то после обогащения серной кислотой он может быть возвращен в процесс основного электролиза для корректировки состава рабочего электролита.

Таким образом, в регенеративных ваннах достигается достаточно эффективное удаление меди с одновременной регенерацией серной кислоты. Однако следует отметить, что электрообезмеживание электролита является весьма энергоемким процессом, требующим тщательного контроля за работой ванн регенерации и максимального соблюдения техники безопасности при их обслуживании.

Более универсальна стабилизация раствора, достигаемая при выводе части электролита на производство сульфата меди и никеля. Выводимый электролит можно перерабатывать по разным схемам, выбор которых зависит от содержания в нем примесей и качества получаемых солей сульфата меди и никеля сернокислого (рис. 1).

Наиболее распространенными схемами переработки выводимого электролита являются варианты А и Б.

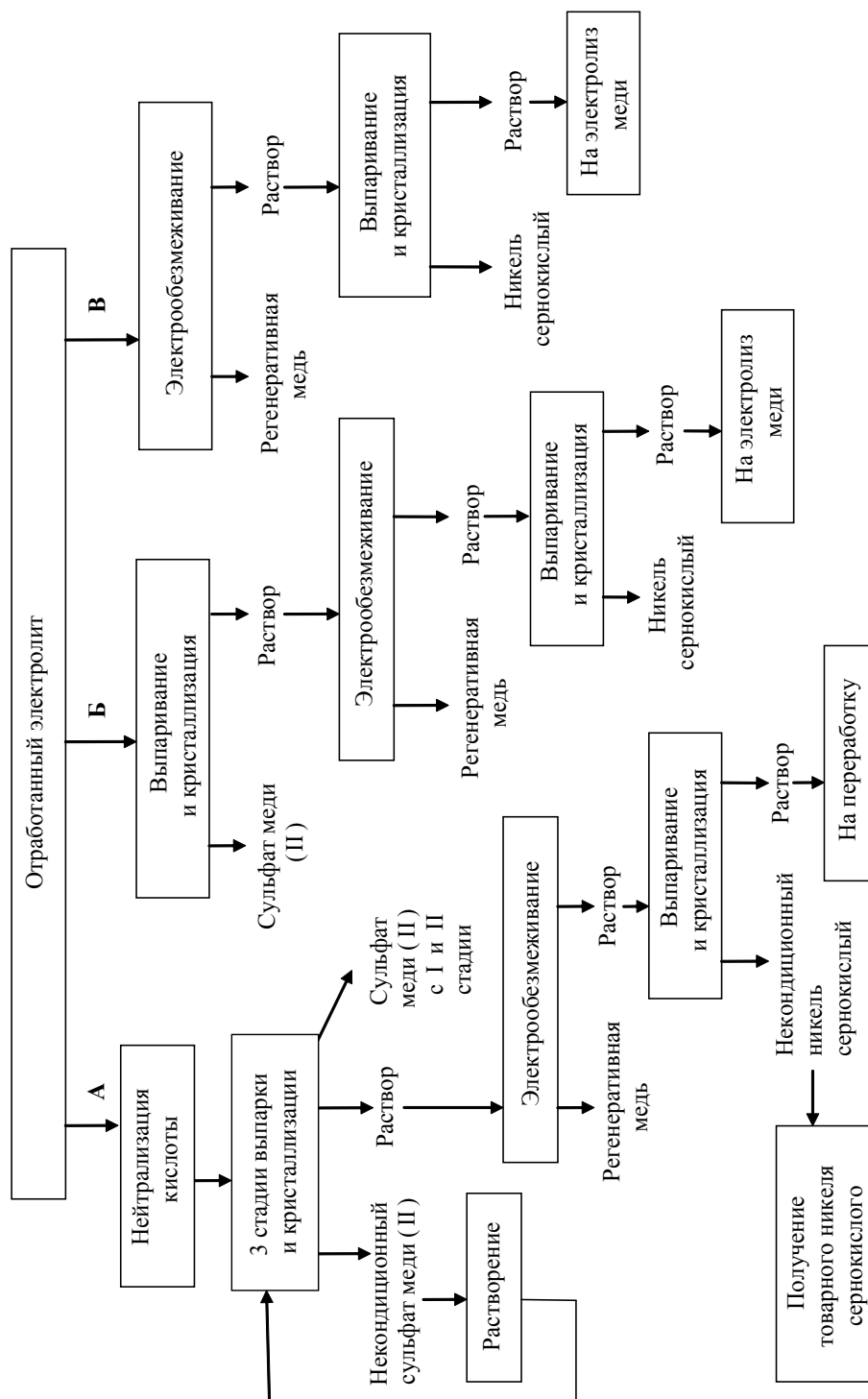


Рис. 1. Основные схемы переработки отработанного электролита

В схеме А переработку электролита начинают с нейтрализации серной кислоты в аппаратах, работающих по принципу перколяции раствора, насыщенного кислородом через слой гранулированной меди:



Такая нейтрализация характеризуется невысокой скоростью растворения, 9–15 кг/м³ слоя меди, снижающейся по мере заиливания медных гранул гидролизрованными соединениями сурьмы, висмута, железа, мышьяка, олова и свинца.

После нейтрализации раствор упаривают, для повышения концентрации солей из него кристаллизуют медь сернокислую ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (схемы А и Б).

При быстрой кристаллизации сульфат меди (II) выделяется в виде мелких кристаллов, и его отделяют от маточника центрифугированием. За одну операцию упаривания выделить всю медь сернокислую не удастся, и потому эту операцию обычно повторяют дважды. Остатки меди и вместе с ней мышьяк и сурьму извлекают из раствора электролизом с нерастворимыми анодами до остаточного содержания в нем меди 0,5–2,0 г/дм³.

Накопление в медном электролите мышьяка и сурьмы резко ограничивает производительность электрообезмеживания из-за опасности выделения арсина и стибина при повышенных плотностях тока (более 0,5 А/дм²).

Основным продуктом электролиза являются катоды, применение которых ограничено. Поэтому катоды переплавляют с получением медных гранул или медных прутков (катанки) диаметром 8–16 мм.

После удаления меди в растворе остается никель. Для его выделения в виде некондиционного никеля сернокислого ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) раствор снова упаривают.

Отделение кристаллов никеля сернокислого также осуществляют центрифугированием. На ряде медерафинировочных предприятий некондиционный никель сернокислый перекристаллизуют с предварительной очисткой раствора от меди, железа и мышьяка нейтрализацией сепарированным мелом. Этот способ характеризуется большим выходом гипсового кека, значительными потерями никеля. Кроме того, никель сернокислый загрязняется солями кальция и магния.

Вариант В позволяет решить вопросы выделения меди (до 70 % в виде товарных катодов) и регенерации кислоты, а также уменьшить капитальные затраты. Однако при этом получают грязный раствор серной кислоты, имеющий ограниченное использование. Этот способ неприменим для растворов с повышенным содержанием мышьяка.

Иногда выводимый электролит пропускают через сегрегационные ванны, в которых за счет меньшей скорости циркуляции (3–4 дм³/мин) создаются условия для расслаивания электролита по плотности. В этом случае на реге-

.....

нерацию выводят верхний слой электролита, обедненный медью. Этот прием дает положительный результат при переработке раствора с повышенным содержанием никеля.

Основными примесями, определяющими сортность сульфата меди (II) и никеля сернокислого, являются железо, мышьяк и нерастворимый остаток, включающий сурьму, свинец, висмут, олово, мышьяк и другие элементы. Поэтому для повышения качества товарной продукции возникает острая необходимость в организации технологии очистки отработанного электролита от примесей.

ГЛАВА I

Кинетика растворения меди в серной кислоте

Как металл с электроположительным стандартным потенциалом медь растворяется только в растворах кислот, имеющих выраженные окислительные свойства (азотная, концентрированная серная), в последней — при повышенных температурах 413–443 К. В разбавленных растворах серной кислоты 0,5–2,0 М и при температурах 343–363 К медь растворяется только в присутствии дополнительного окислителя.

Несмотря на большое разнообразие окислителей технологически и экономически целесообразно применять воздух, технический кислород или их смеси. Газообразные кислородсодержащие окислители хотя и менее эффективны, чем пероксид водорода, хлораты, соли железа (III), но, тем не менее, имеют приемлемую окислительную способность, доступны, а главное, не вносят в раствор примеси, усложняющие дальнейшую переработку.

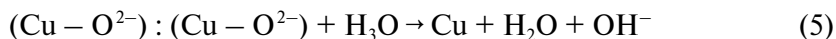
Растворение меди в аэрированных растворах серной кислоты — гетерогенный процесс, развивающийся в диффузионной области. Контролирующей скоростью процесса стадией является диффузия ионов гидроксония или молекул растворенного кислорода.

Особенности кинетики растворения меди:

- пропорциональность скорости окисления размеру поверхности металла;
- ускоряющее влияние температуры проявляется только при одновременном увеличении концентрации окислителя (так, удельная скорость окисления при 338 К и $P_{O_2} = 0,1$ МПа составляет $1,42 \cdot 10^{-8}$, а при 373 К и $P_{O_2} = 0,6$ МПа она равна $2,8 \cdot 10^{-7}$ г/ион/(см²·с);
- каталитическое влияние накапливающихся в растворе ионов меди;
- негативное влияние возрастающей вязкости среды на скорость растворения меди.

Механизм растворения меди включает следующие стадии:

- адсорбцию молекулы кислорода на активные участки поверхности меди;
- атомизацию и ионизацию по анионному типу хемосорбции с фиксацией одного иона кислорода на одном атоме меди;
- взаимодействие иона гидроксония с образованием на поверхности комплекса:



— обратную диффузию продуктов взаимодействия.

Параллельно, особенно с повышением температуры и концентрации ионов меди (II), происходит ионизация атомов меди. В результате создаются условия для развития автокаталитического процесса по реакции:

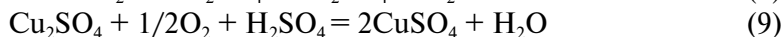


Процесс образования поверхностного комплекса ($\text{Cu}-\text{O}^{2-}$), скорость которого зависит от массообмена растворенного кислорода и размера поверхности меди, относится к лимитирующей стадии.

Отработанный электролит, содержащий свободную серную кислоту и сульфат меди, проходит через слой гранулированной меди и растворяет последнюю.

При этом протекают несколько реакций, идущих последовательно:

- поступающий с воздухом кислород окисляет медь до оксида меди (I) по реакции (7);
- оксид меди (I) растворяется в серной кислоте с образованием ионов одновалентной меди по реакции (8);
- сульфат меди (I) в растворе очень быстро окисляется кислородом и в присутствии серной кислоты образует сульфат меди по реакции (9).



Каждая реакция идет со своей скоростью, характерной для нее. Растворение оксида меди (II) протекает с большей скоростью. Окисление меди растворенным в кислоте кислородом идет с меньшей скоростью. Скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной реакции, а именно скоростью окисления меди кислородом воздуха.

Применение гранулированной меди с хорошо развитой поверхностью является одним из важнейших условий ускорения процесса растворения меди, так как одновременно в соприкосновение с поверхностью меди приходит большее количество молекул серной кислоты.

Повышение температуры раствора действует на процесс растворения меди в двух противоположных направлениях. С одной стороны, с повышением температуры скорость растворения меди возрастает (особенно в интервале от 333 К до 348 К). С другой стороны, с повышением температуры раствора при атмосферном давлении, растворимость кислорода в нем уменьшается и примерно при 363 К кислород достигает минимума, что ведет к снижению скорости окисления и растворения меди.

Повышение температуры влечет за собой повышенный расход пара. Поэтому температуру раствора при растворении меди поддерживают на уровне от 348 К до 368 К.

При увеличении концентрации серной кислоты понижается растворимость кислорода в растворе, а следовательно, снижается скорость растворения меди. Однако более концентрированная серная кислота обладает более сильным окислительным свойством и влияние кислотности сказывается менее заметно. При повышенной кислотности растворов в диапазоне 80–220 г/дм³ изменение скорости растворения меди не обнаружено.

Для интенсификации процесса растворения меди в растворе серной кислоты наиболее эффективно применять интенсивную аэрацию, повышенное давление кислорода, вводить дополнительные ионы переменной валентности, способные вновь окисляться кислородом, а также использовать нейтрализаторы с наиболее развитой поверхностью (окалина, цементная медь, порошки, получаемые распылением).

Кинетика растворения металлической меди в сернокислых растворах в присутствии кислорода воздуха изучалась многими исследователями. Так, было отмечено, что в неподвижных 0,005–0,05 М растворах серной кислоты скорость растворения определяется диффузией кислорода к поверхности металла.

При изучении кинетики растворения пластины металла в реакторе с перемешиванием (скорость вращения мешалки 400–1800 мин^{–1}) в присутствии смеси кислорода и аргона (0–98 % объемных O₂) было установлено, что скорость растворения меди прямо пропорциональна содержанию кислорода в газовой смеси. В диапазоне концентраций серной кислоты 27,3–268,95 г/дм³, при температуре 323–363 К скорость диффузии кислорода имеет определяющее значение для процесса растворения. При этом увеличение температуры и содержания ионов меди (II) в растворе способствует интенсификации растворения меди.

Повышение температуры и особенно давления кислорода заметно ускоряет растворение меди. Так, даже при 353 К и P_{O₂} = 0,6 МПа удельная скорость процесса возрастает в 20 раз.

При растворении меди в растворе серной кислоты с концентрацией 27,3–111,3 г/дм³ при температуре 343 К с расходом воздуха 42 дм³/мин скорость процесса увеличивается, с ростом концентрации CuSO₄·5H₂O в растворе с 5 г/дм³ до 200 г/дм³ — почти в 1,6 раза по сравнению с раствором, не содержащим ионов меди (II).

Следовательно, растворение меди катализируется ионами меди (II), накапливающимися в процессе растворения меди металлической в разбавленных растворах серной кислоты. Процесс является автокаталитическим, развивается сложно с наложением двух параллельных реакций (1) и (3), с последующим окислением ионов меди (I) по реакции (9).

Некоторое уменьшение скорости процесса при повышении содержания сульфата меди более 200 г/дм^3 связывается с уменьшением растворимости кислорода и коэффициента его диффузии.

Отмечена роль перемешивания. Так, при растворении порошкообразной меди увеличение скорости перемешивания до 900 мин^{-1} приводит к пропорциональному росту скорости процесса. Дальнейшее увеличение скорости перемешивания до 1800 мин^{-1} не влияет на скорость растворения. Это связано с устранением внешнедиффузионных затруднений, когда определяющей стадией становится внутридиффузионная. Увеличивает скорость реакции повышение интенсивности подачи воздуха с $0,5$ до $1,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ и кислотности исходных растворов с $0,5$ до $7,5 \text{ г/дм}^3$.

В производственных условиях растворение меди осуществляется при избыточном расходе серной кислоты, в связи с чем в кинетике процесса определяющую роль играет диффузия кислорода. В этом случае интенсификация рассматриваемого процесса требует увеличения удельной поверхности меди и массообмена кислорода.

При производстве меди серноокислой в основном используют медные гранулы (гранулированная медь) с развитой поверхностью.

Можно использовать и более дисперсные медьсодержащие материалы: медная окалина, цементационная медь, медные кеки — продукты очистки различных растворов от меди, но они, как правило, загрязнены различными примесями, недопустимыми при получении высокосортной продукции.

Предварительное расплавление медьсодержащих материалов позволяет ошлаковать некоторые примеси и этим не только расширить номенклатуру используемого сырья, но и усреднить и сделать более постоянным по составу продукт, направляемый на растворение.

Увеличение массообмена кислорода в растворе предполагает повышение его растворимости путем применения воздушно-кислородной смеси, технического кислорода, повышенного давления газа-окислителя или оптимизации аэрации раствора. Последнее, прежде всего, определяется конструкцией используемого аппарата в производстве сульфата меди (II) (рис. 2).

Для растворения меди широко используют оксидизеры — аппараты периодического действия, состоящие из вертикальной реакционной башни (1) объемом 12 м^3 и бака-подогревателя (2) объемом 20 м^3 , которые разделены между собой ложным дном (3) с диаметром отверстий $8\text{--}10 \text{ мм}$.

Оксидизеры обычно изготавливают из нержавеющей стали марки 12Х18 Н10 Т.

Реакционную башню загружают медными гранулами на $2/3$ от ее высоты, что составляет $18\text{--}20 \text{ т}$. Этот уровень постоянно поддерживают периодической подгрузкой медных гранул через верхний загрузочный люк (4).

Закачка исходных растворов проводится в бак-подогреватель. Циркуляция раствора между башней и баком-подогревателем осуществляется с помо-

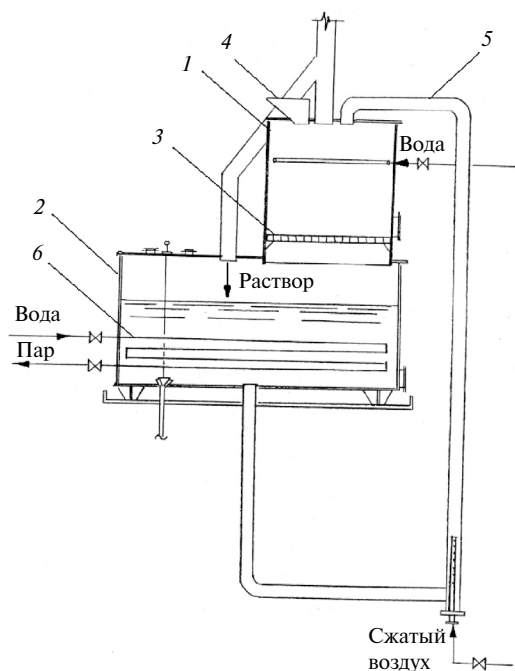


Рис. 2. Схема оксидизера:

1 — реакционная башня; 2 — бак-подогреватель; 3 — ложное дно; 4 — загрузочный люк; 5 — аэролифт; 6 — теплообменник

содержания свободной серной кислоты 3–6 г/дм³ и плотности насыщенного раствора сернокислой меди 1360–1400 кг/м³. Далее происходит слив полученного раствора и заполнение оксидизера исходными растворами.

Оксидизеры просты по конструкции. Однако эффективность аэрации в них невысока, вследствие этого они малопроизводительны. Продолжительность операции нейтрализации составляет 10–11 ч при средней скорости растворения медных гранул 9–12 кг/м³·ч. Кроме того, оксидизеры непригодны для растворения дисперсного сырья, типа медного порошка.

Это обусловлено несовершенной конструкцией аппарата с низкими эксплуатационными показателями. К недостаткам конструкции оксидизера можно отнести низкий коэффициент использования воздуха и, как следствие, высокий удельный расход энергоносителей, большой выход непрореагировавших медных гранул.

Более того, работа оксидизера характеризуется неравномерностью контакта по сечению аппарата циркулирующего раствора с гранулами и повышенной плотностью орошения (подача раствора на единицу поверхности гранул в час), а следовательно, низким коэффициентом использования кислорода воздуха.

сью аэролифта (5) с внутренним диаметром трубы 250 мм, снабженного распылителем для подачи сжатого воздуха с расходом 600–800 м³/ч, который используется как для химической реакции растворения меди, так и для циркуляции.

Для нагрева раствора до 353–363 К проводится подача пара на змеевик — теплообменник (6), расположенный в баке подогревателя.

Раствор, проходя через подогреватель, нагревается и поступает в трубопровод аэролифта, где увлекается вверх потоком воздуха из распылителя. Поступив в башню оксидизера, раствор проходит через слой гранул сверху вниз и сливается через решетку ложного дна в бак-подогреватель, где происходит его подогрев до требуемой температуры. Затем цикл повторяется до достижения конечного содержания

Значительно интенсифицировать процесс растворения медных гранул позволяет использование аппаратов колонного типа (АКТ). Средняя скорость нейтрализации серной кислоты повышается до 25–30 кг/(м³ · ч), а продолжительность операции сокращается до 5 часов. Аппараты могут работать как в периодическом, так и в непрерывном режиме.

Более перспективны аппараты, обеспечивающие эффективную аэрацию, особенно при использовании повышенного давления. К ним относятся реакторы с турбоаэраторами, пульсационные колонны, автоклавы.

Пульсационные колонны — это цилиндрические аппараты с усеченным конусом с равномерным распределением и перемешиванием раствора. За счет более эффективного использования воздуха расход его снижается на 40 %. Нейтрализация в пульсационной колонне (Д = 0,6 м, Н = 12,5 м) при расходе воздуха 2000 м³/м² · ч, температуре 345–360 К и расходе порошка 4 т/м² · ч позволяет достигнуть производительности 40–45 кг (H₂SO₄)/м³ · ч. Загрузка медного порошка составила 2,5–3 кратный избыток от стехиометрического количества.

При растворении дисперсного материала в аппаратах с интенсивным перемешиванием возникают осложнения, связанные с пенообразованием, особенно усиливающимся при повышенном содержании мелких фракций порошка и избыточном расходе воздуха. Взвесь частиц меди образуется из-за возрастающей вязкости раствора. При получении меди сернокислой это ведет к увеличению выхода нерастворимого остатка.

Автоклав позволяет значительно интенсифицировать процесс нейтрализации серной кислоты, обеспечить непрерывность процесса и осуществить автоматический контроль. Он представляет собой герметичный аппарат, работающий при повышенных температурах (> 370 К и давлении (Р > 0,1 МПа). В автоклаве при интенсивном перемешивании, высоком давлении и температуре обеспечивается максимальная скорость растворения меди в сернокислых растворах за счет оптимального количества растворенного кислорода и поверхности материала.

Корпус автоклава изготавливают из конструкционных сталей, внутри футеруют антикоррозийным материалом (резина, кислотоупорный кирпич на специальной смазке, керамика, высоколегированные стали, титановые сплавы). Емкость автоклавов 15–320 м³. Как правило, автоклавы работают в непрерывном режиме.

Горизонтальные автоклавы с механическим перемешиванием обеспечивают более интенсивный гидродинамический режим и аэрацию, однако они дороже. Кроме того, возникают трудности эксплуатации перемешивающих устройств и герметизации узлов их ввода в корпус аппарата. В отдельных случаях целесообразно использование вертикальных автоклавов, в которых перемешивание осуществляется воздухом или паром.

Небольшая степень упаривания (менее 1,0 %) раствора в автоклаве обеспечивает получение нейтрализованного раствора с низким удельным весом.

Это обеспечивает фильтрацию этих растворов и исключает концентрирование примесей, что не было возможным осуществить при работе оксидизеров.

Результаты опытно-промышленных испытаний автоклавного растворения медного порошка в сернокислом отработанном электролите с содержанием меди $37,7\text{--}42,7\text{ г/дм}^3$ и серной кислоты $153,4\text{--}161,4\text{ г/дм}^3$ показали линейную зависимость скорости нейтрализации от изменения температуры процесса (рис. 3).

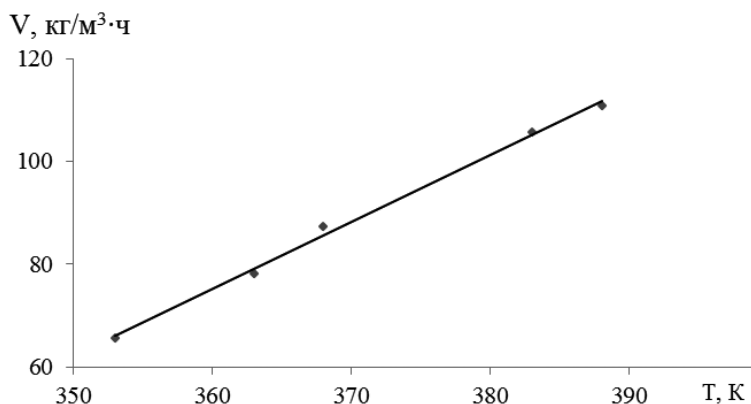


Рис. 3. Влияние температуры на скорость растворения меди:

$P_b = 0,5\text{ МПа}$; $Q_b = 300\text{ м}^3/\text{ч}$; $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,0$

Скорость нейтрализации серной кислоты прямо пропорциональна давлению газа-окислителя (рис. 4).

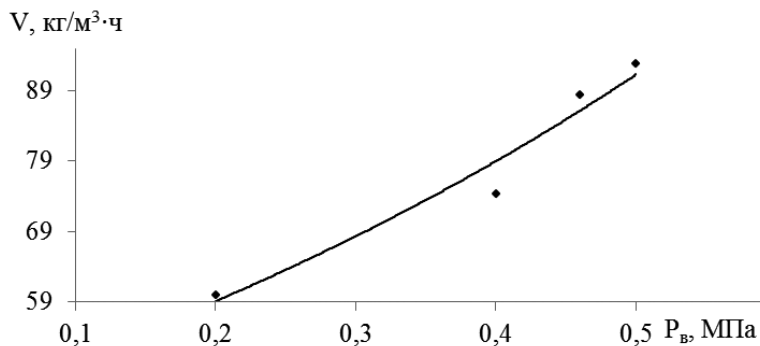


Рис. 4. Влияние давления на скорость растворения меди:

$T = 373\text{ (К)}$; $Q_b = 300\text{ м}^3/\text{ч}$; $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,0$

При изменении давления воздуха с 0,2 до 0,5 МПа и температуры с 353 до 393 К получали увеличение скорости нейтрализации процесса в 1,5 и 2 раза соответственно.

Зависимость изменения скорости растворения меди от реакционной поверхности наблюдали при увеличении массовой доли нейтрализатора (рис. 5).

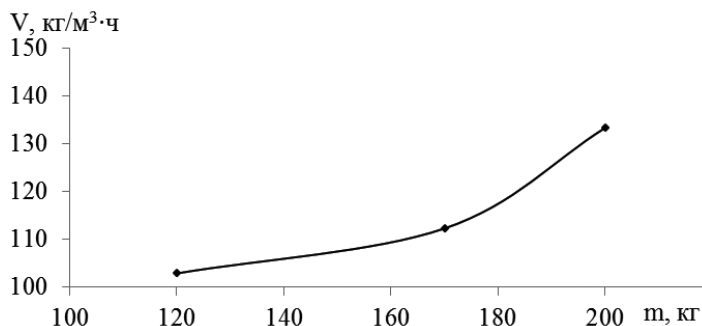


Рис. 5. Зависимость изменения скорости растворения меди от массовой доли медного порошка

Непропорциональное изменение скорости процесса растворения при одновременном увеличении удельной реакционной поверхности связано с формированием зон залеживания материала в автоклаве, чему способствует неоднородный гранулометрический состав нейтрализатора, особенно наличие частиц крупнее 0,1 мм. Однако использование дисперсных видов нейтрализаторов позволяет в 3–4 раза повысить скорость растворения меди (рис. 6).

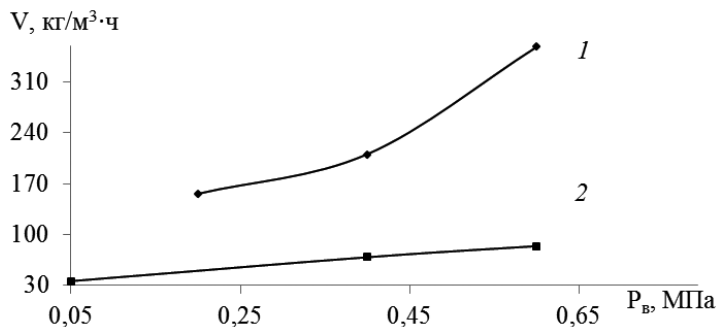


Рис. 6. Влияние давления воздуха на скорость растворения меди:

1 — порошковая медь; 2 — медные гранулы

При использовании в качестве нейтрализатора медных гранул с увеличением давления в автоклаве с 0,05 до 0,6 МПа (Cu : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2$, $T = 363 \text{ K}$) скорость растворения меди повышается с 35,9 до 84,1 кг/м³·ч. Еще более ускоряется процесс при использовании цементационной меди. Увеличение давления воздуха с 0,2 до 0,6 МПа приводит к повышению скорости растворения меди с 156,2 до 358,3 кг/м³·ч.

Контрольные вопросы

.....

1. Механизм растворения металлической меди в разбавленном растворе серной кислоты.
2. Схема процесса образования сернокислой меди при действии на металлическую медь разбавленной серной кислоты, содержащей растворенный кислород.
3. Факторы, влияющие на процесс растворения меди.
4. Влияние развитой поверхности меди на ее скорость окисления.
5. Влияние давления воздуха на скорость растворения меди.
6. Чем обусловлено повышение скорости растворения меди в присутствии солей сернокислой меди?
7. Влияние массовой доли медного порошка на скорости растворения меди.
8. Принцип работы оксидизера, недостатки его конструкции.
9. Преимущество использования пульсационной колонны и автоклава для растворения меди.

ГЛАВА II

Теоретические основы получения медных гранул

При огневом рафинировании меди на металлургических заводах получение пористых отливок, содержащих газовые включения, считается браком. В производстве медных гранул, наоборот, стремятся создать все условия, при которых получалась бы как можно более пузыристая и пористая медь, т. к. в таком состоянии она имеет более развитую поверхность и эффективнее растворяется в серной кислоте.

При расплавлении меди обеспечивается контакт расплава с печными газами, которые, растворяясь в металле, вступают с ним во взаимодействие. Наиболее важное значение имеет взаимодействие меди с кислородом, водородом и диоксидом серы. Поглощение газов медью происходит обратимо; в одних условиях газ растворяется в меди, а в других — он из нее выделяется. Чем больше химическое сродство газа к меди, тем труднее протекает обратный процесс — выделение газа.

Например, химическое сродство кислорода к меди больше, чем водорода, и поэтому поглощенный водород легко выделяется, а поглощенный кислород связан в Cu_2O и его можно выделить из меди лишь при создании сильного вакуума и температуре 1270 К за счет разложения химических соединений.

Растворимость газов в меди зависит в значительной степени от температуры. Твердая медь, нагретая до температуры плавления, растворяет незначительное количество газов. При температуре плавления меди наступает резкое увеличение растворимости газов, и с дальнейшим повышением температуры расплавленной меди растворимость газов продолжает увеличиваться. Наоборот, если охлаждать расплавленную медь, содержащую в растворенном виде газы, то растворимость газов будет понижаться, а при застывании меди наступит резкое уменьшение растворимости газа и он почти весь выделится из меди в атмосферу.

Эта повышенная растворимость газов в расплавленной меди и внезапное резкое уменьшение растворимости газов при ее застывании, вследствие чего газ выделяется из меди в атмосферу, является основой процесса гранулирования и причиной получения пористой меди.

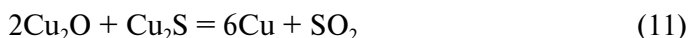
Водород, содержащийся в печных газах, поглощается твердой медью еще до ее расплавления. При расплавлении меди растворимость водорода резко

возрастает. При застывании меди растворенный водород выделяется и взаимодействует с Cu_2O с образованием водяного пара. Вследствие этого медь получается хрупкой и пористой.

Данный процесс можно описать следующей реакцией:



После окисления и ошлаковывания примесей металлов и удаления шлака температуру в печи быстро снижают с целью удаления серы:



Этот процесс является основным при гранулировании меди.

Чем выше температура расплавленной меди, тем больше диоксида серы она поглощает. Наоборот, при понижении температуры в печи и при охлаждении расплавленной меди растворимость диоксида серы несколько уменьшается.

Если продолжать охлаждение, то при застывании расплавленной меди растворимость диоксида серы в меди резко уменьшается, и поэтому диоксид серы будет стремиться моментально выделиться из меди и образует пористую структуру меди. При выливании расплавленной меди тонкой струей в холодную воду металл будет застывать, а бурно выделяющийся диоксид серы будет раздувать капли меди в полые гранулы.

Грануляция расплава требует непрерывного отъема тепла расплавленной меди в воде и во избежание «хлопков», за короткий период охлаждения и кристаллизации обеспечения деформации и неравномерного затвердевания диспергированных капель, не допуская их переизмельчения или коагуляции. Условия образования гранул развитой формы из меди достигаются за счет размера сливаемых струй меди, параметров водяных потоков, а также температуры сливаемой меди и температуры воды в зоне грануляции.

Механизм грануляции можно представить следующим образом. Струи меди, слитые в барботируемый слой воды, охлаждаются до температуры, близкой к температуре кристаллизации меди, при минимальном распаде на отдельные пряди. Под действием верхнего подводного потока расплав диспергируется на крупные капли, которые подвергаются неравномерному охлаждению, частичному твердению и деформации. Нижним подводным потоком эти процессы после дополнительного диспергирования капель меди усиливаются, и происходит окончательная кристаллизация деформированных частиц в движущемся подводном потоке.

Основным требованием, предъявляемым к медным гранулам, помимо химического состава является высокая удельная поверхность получаемых гранул.

Ранее использовали медно-серные гранулы, полученные путем введения в расплав серы с расходом 8–10 кг на 1 т меди, и последующую разливку металла в воду:



В результате насыщения расплава сернистым газом в процессе последующего быстрого охлаждения расплава и его кристаллизации в водной ванне образуются полые тонкостенные гранулы меди. При этом диспергирование струи расплавленной меди происходит под действием двух факторов: диоксида серы, выделяющегося из расплава при его кристаллизации, и водяного пара, образующегося в контакте струи расплавленной меди с водой. Количество образующегося диоксида серы непосредственно связано с концентрацией кислорода в расплаве перед его обработкой серосодержащим реагентом и тем больше, чем больше окислен металл.

Существенным недостатком такой технологии являются:

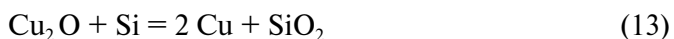
- неизбежное выделение значительного количества серосодержащего газа в атмосферу (не менее 90 % от вводимого в расплав), что ухудшает экологическую обстановку в процессе производства медных гранул. В рабочей зоне ПДК диоксида серы составляет 10 мг/м³;
- небезопасность процесса разлива меди в водный бассейн из-за неконтролируемого образования «хлопков».

Кроме того, при использовании серосодержащих гранул в технологии получения сернокислой меди происходит повышенный выход меди в зашламленные (отработанные) гранулы.

Практика работы показала, что при вдувании серы со средним диаметром частиц 0,663 мм происходит более равномерное ее распределение по всему объему расплавленной меди, чем при ее забрасывании на поверхность расплава. При этом в первом случае содержание серы в расплаве не превышает 0,296 %, во втором — 0,68 %.

Выдержка расплава после вдувания серы позволяет получать медные гранулы с меньшей насыпной массой, 0,5–0,6 г/см³, без выстойки расплава: 0,733–0,793 г/см³.

Для уменьшения выделения серосодержащего газа при получении медных гранул в расплав добавляли металлический кремний, уменьшая концентрацию кислорода в нем по реакции:



При этом происходит снижение количества выделяющегося серосодержащего газа и его воздействие на струю диспергируемой меди. В этом случае диспергирование металла происходит, главным образом, под воздействием

водяных паров с давлением, существенно меньшим давления серосодержащих газов, выделяющихся из расплава меди при его затвердевании. Но благодаря уменьшению поверхностного натяжения расплава от введения в него некоторого количества избыточного кремния, повышающего текучесть расплава и эффективность воздействия на него паровых струй, удельная поверхность медных гранул заметно не уменьшается по сравнению с гранулами, полученными без применения кремния.

Расход металлического кремния должен быть не менее 0,1 % от массы меди, поскольку почти такое его количество окисляется в процессе введения кремния в расплав в результате взаимодействия с кислородом воздуха. Максимальный расход кремния не должен превышать 3 % от массы меди, так как при больших удельных расходах значительно уменьшается реакционная способность гранул меди вследствие образования интерметаллических соединений меди с кремнием.

Производство кремнийсодержащих гранул исключает недостатки технологии грануляции с применением серы элементной, но приводит к постепенному накоплению в технологических растворах получения сернокислотной меди мелкодисперсного шлама. Шлам представляет собой мелкодисперсный, плохо фильтруемый, не поддающийся отстаиванию и разделению коллоидный осадок. Основу его составляет Ca_2SiO_4 и $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$.

В последние годы была разработана технология грануляции меди без применения каких-либо добавок.

В основе технологии получения гранул с развитой поверхностью без применения элементарной серы или кремния заложена возможность управления процессами распада струи расплавленной меди в воде и кристаллизации расплавленных капель в условиях нестационарного теплообмена.

Для расплавленной меди первоначальный распад струи в спокойном слое воды происходит с образованием прядей и капель неправильной формы, чему способствует пониженное поверхностное натяжение. При дальнейшем погружении образованные капли утолщаются. Специальные исследования в опытно-промышленных условиях показали, что наличие подводных водяных потоков существенно влияет на формообразование частиц. Оптимальный вариант грануляции включает слив меди на подводный водо-воздушный поток, создаваемый давлением 0,1–0,15 МПа на глубине более 0,5–0,7 м, что в потоке обеспечивает барботирование воды в зоне входа струи меди.

Технология включает слив металла одновременно пятью струями, диспергирование капель при воздействии двух плоских подводных водяных потоков, создаваемых различным давлением и направленных под углом 20–30° к горизонту, и окончательное охлаждение частиц в движущемся потоке. В отличие от технологии грануляции кремнийсодержащей меди подводные потоки располагаются значительно ближе к поверхности воды, поверхностный слой ее в зоне падения струи барботируется подводным во-

дяным потоком, давление, которым создаются подводные потоки, не превышает 0,1 МПа.

При повышении производительности по сливаемой меди одного этого потока недостаточно для получения качественных гранул по всей массе. Поэтому для интенсификации охлаждения крупных капель меди в условиях повышения вязкости расплава создают дополнительный поток давлением до 0,3–0,35 МПа на глубине 1 м.

Если известные способы грануляции «чистой» меди обеспечивают получение только округлых плотных гранул с максимальным размером до 10–12 мм, то бескремниевые гранулы имеют форму, близкую к пластинчатой. Габаритный размер гранул преимущественно 10–25 мм и выше при минимальном выходе мелких частиц. Удельная поверхность бескремниевых гранул не уступает удельной поверхности кремнийсодержащих гранул, но меньший размер гранул обуславливает большую насыпную плотность: 2,0–2,2 т/м³.

Переход на технологию получения бескремниевых гранул позволил:

- исключить расход дорогостоящего кремния металлического;
- увеличить выход меди в годные гранулы за счет снижения выхода богатого по меди оборотного шлака;
- снизить расход природного газа за счет сокращения общей продолжительности плавки и нагрева меди до более низкой температуры, чем при получении кремнийсодержащих гранул;
- снизить расход дразнилок;
- уменьшить трудоемкость операции доводки меди перед разливом;
- улучшить экологические условия в рабочей зоне за счет снижения общей продолжительности дразнения расплава.

Вместе с тем, переход на бескремниевые гранулы в технологии получения сернокислой меди позволил снизить зашламленность технологических растворов с 3–8 до 0,5–1,0 г/дм³. Это, в свою очередь, обеспечило получение кристаллов сульфата меди (II) со средним диаметром 0,564 мм вместо 0,314 мм, снижение содержания нерастворимого остатка в товарном продукте с 0,38–0,6 % до 0,017–0,052 %.

Контрольные вопросы

1. От чего зависит растворимость газов в меди?
2. Вследствие чего медь получается хрупкой и пористой?
3. Основной процесс при гранулировании меди.
4. Условия образования гранул развитой формы.
5. Механизм грануляции металлической меди.
6. Основные требования, предъявляемые к медным гранулам.

7. Недостатки технологии получения медных гранул с применением серы элементной.
8. Преимущества и недостатки технологии получения кремнийсодержащих медных гранул.
9. Преимущества и недостатки технологии получения безкремниевых медных гранул.
10. Схема производства медных гранул.

ГЛАВА III

Очистка сернокислых растворов от мышьяка

Сложная структура медьсодержащего сырья в пирометаллургическом цикле производства рафинированной меди, отсутствие эффективного вывода примесей при конвертировании и огневом рафинировании, ведение электролиза при высоких плотностях тока создают предпосылки накопления в электролите примесей, особенно мышьяка, сурьмы, железа и никеля.

При выводе отработанного электролита на извлечение меди и никеля в виде их сернокислых солей возникает необходимость очистки от примесей, поскольку к качеству получаемых товарных продуктов предъявляются достаточно высокие требования.

Одной из основных проблем производства сульфатов меди и никеля является рациональная очистка электролита от мышьяка, который снижает сортность меди сернокислой и осложняет показатели процесса обезмеживания. Вредное влияние мышьяка возрастает по мере сокращения объемов раствора за счет упаривания и кристаллизации.

Для очистки растворов от мышьяка используют химические (гидролиз, осаждение), электрохимические (электроэкстракция), экстракционные и сорбционные технологии. Очистку проводят в голове технологического цикла или при обработке маточных растворов.

Широко распространенным технологическим приемом, позволяющим более чем на 50 % снизить содержание мышьяка в растворе, является его осаждение с использованием различных реагентов. Наиболее простым способом удаления мышьяка является его осаждение в виде труднорастворимых соединений арсената меди и железа. Поскольку арсениды металлов имеют большую растворимость, чем соответствующие арсенаты, мышьяк в пятивалентной форме удаляется полнее, чем соединения As (III).

При очистке отработанного электролита в результате окисления ионов железа (II) и мышьяка (III) с последующим гидролизом железа (III) происходит соосаждение мышьяка (V) в форме $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$ — арсената железа. Присутствие в растворе других катионов, например меди, никеля, также способствует формированию соответствующих арсенатов.

Влияние состава и температуры растворов на степень осаждения мышьяка и меди при образовании арсенатов представлено на рис. 7.

Степень осаждения мышьяка возрастает с 28–44 до 91–99 % по мере увеличения отношения в растворе Cu/As с 10 до 60, величины pH с 1 до 2,5 и температуры с 348 до 363 К. При этих же условиях переход меди в осадок возрастает с 2–18 до 7–24 % от исходного его содержания в растворе, что крайне нежелательно.

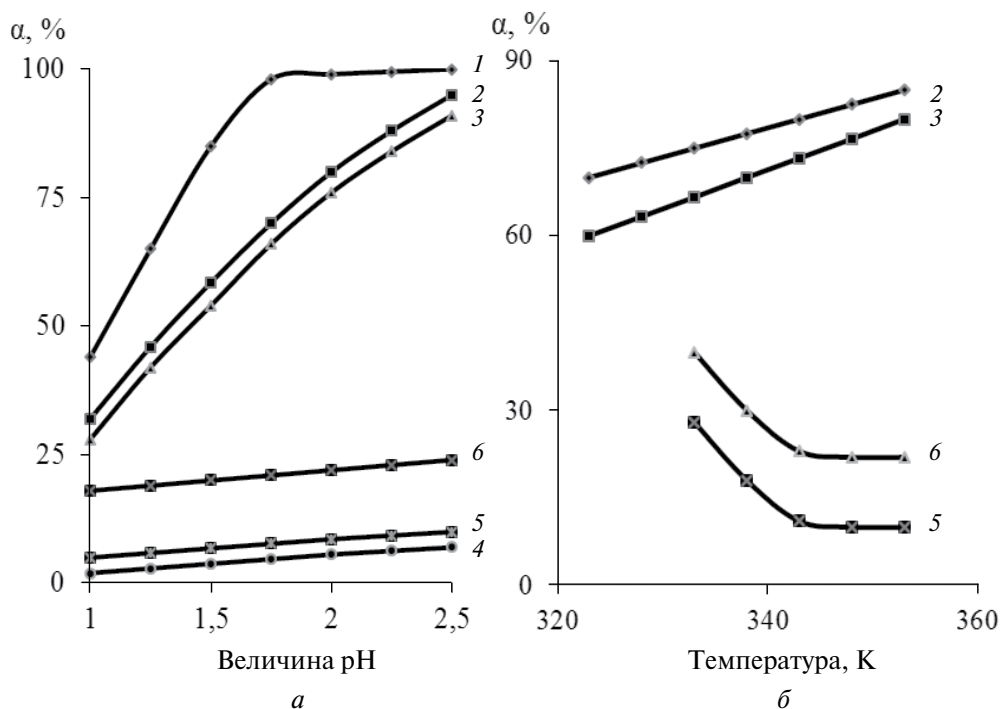


Рис. 7. Зависимость степени осаждения мышьяка (1–3) и меди (4–6) от pH пульпы (а) и температуры (б) при отношении Cu/As : 60 (1,4); 30 (2,5); 10 (3,6). Температура 348 К (а); $\text{pH} = 2$ (б); продолжительность — 2 часа

Достаточно эффективно использование для осаждения мышьяка из сернокислых растворов солей железа (III), т. к. данные реагенты достаточно дешевы, а методы с их использованием поддаются контролю и управлению (рис. 8).

Из раствора с $\text{pH} \sim 1,5$ с содержанием, г/дм^3 : 11 Cu (II); 9,2 As (V); 1,8–28,8 Fe (III) состав мышьяксодержащего осадка определяется исходной концентрацией ионов железа (III): при молярном соотношении $\text{Fe}/\text{As} < 1,0$ образуются смешанные арсенаты меди и железа; при $\text{Fe}/\text{As} \geq 1,0$ мышьяк в форме малорастворимого арсената железа количественно отделяется от меди, остающейся в растворе.

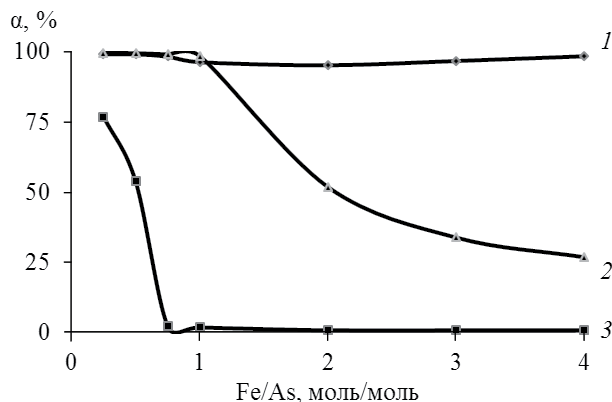


Рис. 8. Зависимость степени осаждения мышьяка (1), железа (2), меди (3) от величины соотношения в растворе железо/мышьяк при температуре 313 К, величине pH 1,3–1,6, продолжительности процесса 30 мин

Увеличение температуры раствора в интервале 293–323 К качественно не меняет характер выявленных взаимодействий исходных компонентов: при соотношении $Fe/As = 1$ степень осаждения мышьяка снижается с 97,5 до 94,8 %, а меди — возрастает с 0,1 до 6,0 % (рис. 9, а).

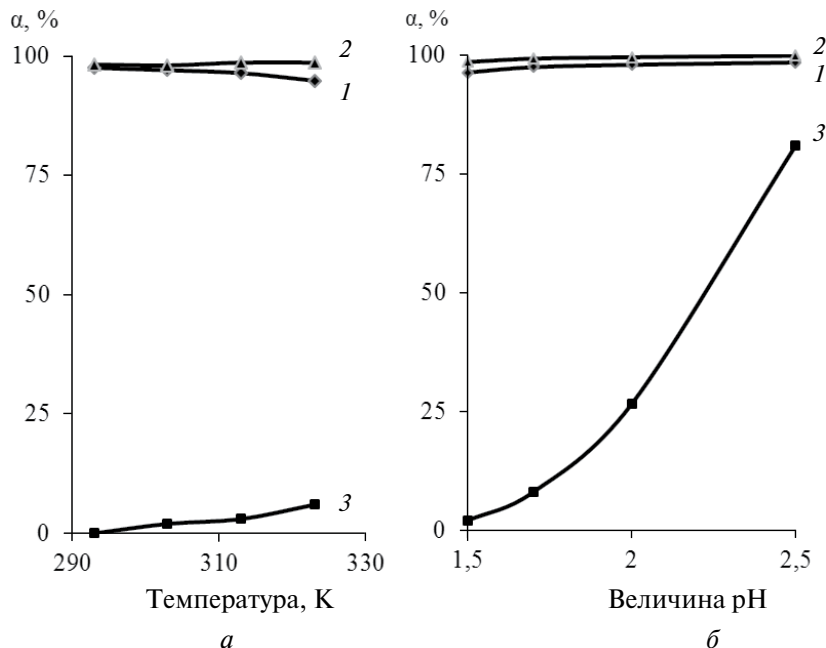


Рис. 9. Зависимость степени осаждения мышьяка (1), железа (2), меди (3) от температуры (а) и величины pH (б) раствора при соотношении $Fe/As = 1$ и температуре 313 К (б)

При увеличении pH раствора свыше 1,5 усиливается процесс гидролиза катионов Fe (III) (рис. 10) и снижается их содержание в составе малорастворимого арсената, вследствие чего возрастает доля осаждаемой с мышьяком меди — с 2 до 81 % в интервале pH = 1,5–2,5 (рис. 9, б).

Таким образом, селективный перевод мышьяка в твердую фазу арсената железа из медьсодержащих растворов возможен при мольном соотношении Fe/As ≥ 1 уже при температуре 293 К и величине pH $\sim 1,5$.

Для очистки растворов от мышьяка используют и железосодержащие материалы — магнетит (Fe_3O_4), феррит кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), конверторный шлак и др.

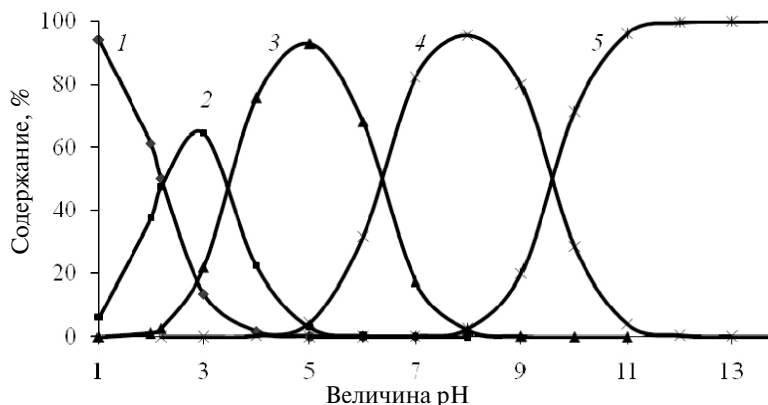


Рис. 10. Содержание гидроксокомплексов железа (III): Fe^{3+} (1); $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (2); $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (3); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (4); $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (5) в зависимости от величины pH раствора

Исследованные осадители непосредственно вводили в образцы промышленного электролита с pH 0,65–1,15 состава, г/дм³: 5–20 As (V); 10–150 Cu (II); 0,5–1 Fe (II) из расчета получения концентрации железа 3–30 г/дм³. Обработку раствора осуществляли в течение 2 часов при температуре 343 К, непрерывной аэрации и перемешивании раствора (рис. 11).

Установлено:

- что оптимальное мольное соотношение Fe/As ≈ 2 и не зависит от природы осадителя;
- степень осаждения мышьяка (%) уменьшается в ряду: феррит кальция (85,9) > шлак (77,9) > магнетит (53,7);
- содержание мышьяка/железа (%) в солях меди сернокислой (98,5 % Cu) возрастает в ряду: феррит кальция (0,005/0,015) < шлак (0,006/0,02) < < магнетит (0,078/0,03).

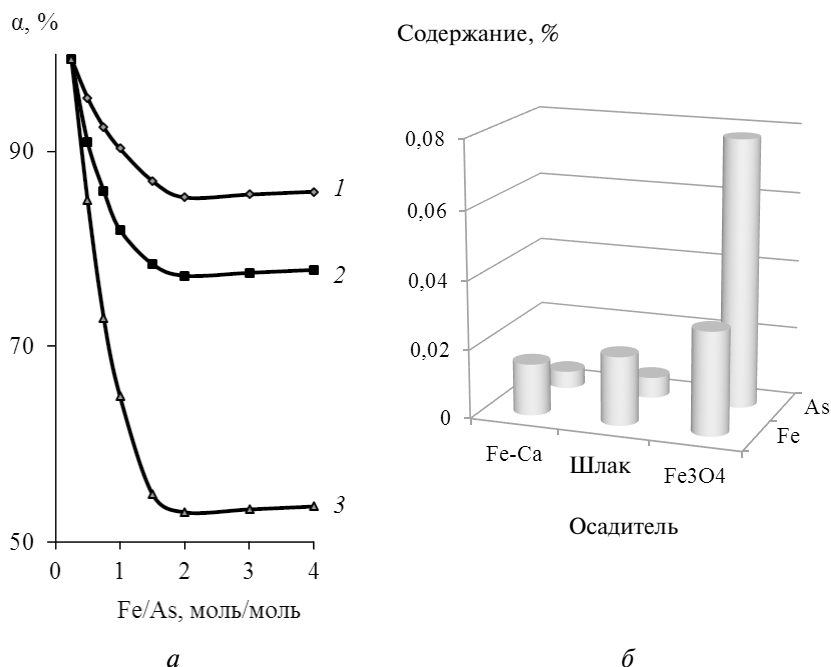
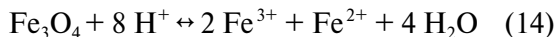


Рис. 11. Зависимости степени осаждения мышьяка (а) ферритом кальция Fe-Ca (1), шлаком (2), магнетитом Fe_3O_4 (3) от величины соотношения в растворе железо/мышьяк и содержание примесей (б) в меди сернокислой (98,5 % Cu) в зависимости от природы осадителя

Для повышения реакционной способности магнетита его предварительно обрабатывали растворами ~ 2 моль/дм³ серной кислоты при Ж : Т = 5 : 1 и температуре 333 К). При этом протекает следующая реакция:



В раствор переходит преимущественно Fe (II), поскольку растворение магнетита протекает с образованием промежуточных фаз с повышенным содержанием кислорода ($x \text{FeO}$, где $x = 1,5-2$) (рис. 12).

Присутствие небольшого количества меди способствует увеличению перехода в раствор железа (III).

Проведенные исследования показали целесообразность введения в медьсодержащие рас-

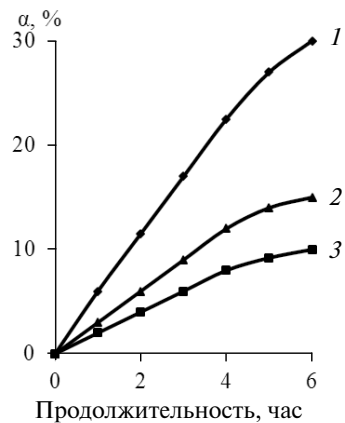


Рис. 12. Зависимость степени перехода из магнетита в раствор 4 моль/дм³ H_2SO_4 ионов Fe (II) (1), Fe (III) (2), присутствие 0,1 моль/дм³ Cu (II) и Fe (III) (3) без добавления меди

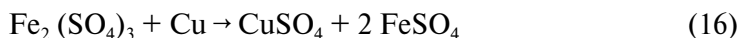
творы осадителей на основе оксидного железа, позволяющих достигать высокой степени очистки растворов от мышьяка (V).

К интенсивным приемам удаления мышьяка из сернокислых растворов относится автоклавная окислительная нейтрализация в присутствии ионов Fe (II). Процесс основан на окислении ионов Fe (II) и As (III), их последующем гидролизе при определенной кислотности и образовании осадка арсената железа:



Для количественного протекания реакции осаждения мышьяка (V) в присутствии Fe (II) необходимо достаточное количество железа, окислительные условия, нейтрализатор, обеспечивающий поддержание $\text{pH} = 2,5\text{--}3$.

При избытке нейтрализатора (меди) возможна реакция, уменьшающая концентрацию ионов Fe (III) и далее гидроксида, выполняющего к тому же роль нейтрализатора в реакции гидролиза сульфата As (V):



Полупромышленные испытания технологии проводили на установке, смонтированной на базе горизонтального четырехсекционного автоклава емкостью $2,5 \text{ м}^3$ и включающей участки приготовления исходной пульпы и обработки продуктов выщелачивания.

В автоклав закачивали передаточный электролит состава, г/дм³: 36–39 Cu; 23–27 Ni; 0,95–1,26 Fe; 2,3–4,6 As; 141–154 H₂SO₄. В качестве нейтрализатора применяли медные высева или порошок, полученный распылением расплава меди.

Окислителем служил компрессорный воздух (до 0,6 МПа). Количество загружаемого медного порошка обеспечивало оптимальное мольное соотношение $\text{Cu} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ по скорости процесса и количеству неиспользованной меди. Коэффициент заполнения автоклава — 0,7. Расход воздуха ($Q \geq 230 \text{ м}^3/\text{час}$) выбран с учетом оптимальной степени использования кислорода 45–50 %, подобранной в специальной серии опытов (рис. 13).

Согласно приведенным результатам (рис. 14, табл. 1) достаточными условиями являются: температура 363–383 К; давление воздуха 0,5 МПа; $\text{pH} = 2,5\text{--}3$; продолжительность процесса ~ 1,5 часа.

Основная часть железа (~ 90 %) и мышьяка (~ 75 %) осаждалась в первые 20–30 мин (рис. 15); за последующие 30–60 мин снижалось остаточное содержание в растворе железа до 0,02–0,05 и мышьяка до 0,2–0,4 г/дм³, что соответствовало осаждению этих примесей на 90–92 %.

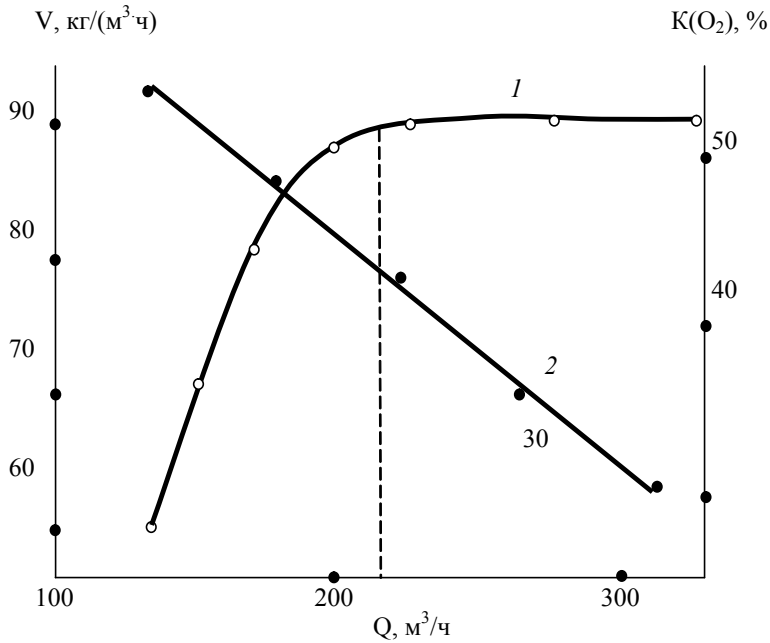


Рис. 13. Зависимости скорости нейтрализации кислоты (1) и степени использования кислорода (2) от расхода воздуха при температуре 353 К

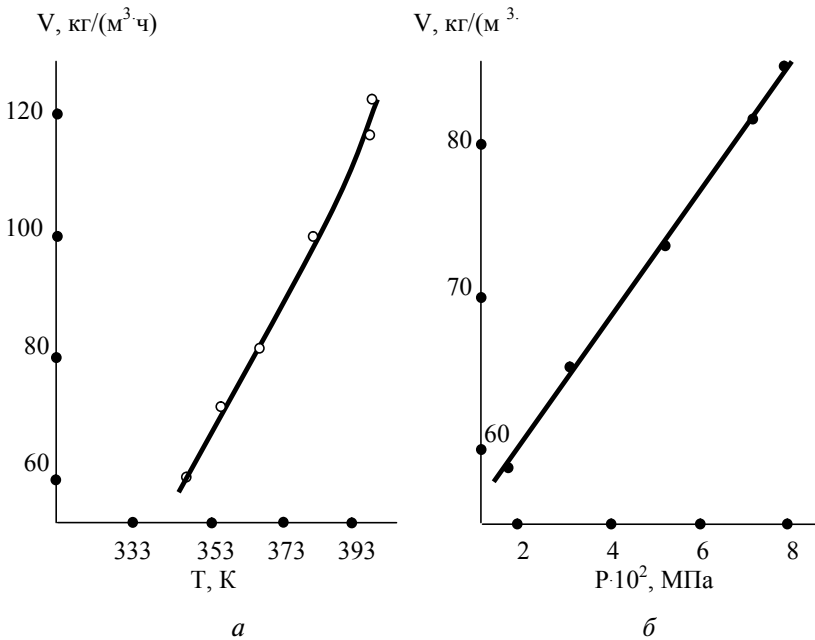


Рис. 14. Зависимости скорости нейтрализации кислоты ($Q = 300 \text{ м}^3/\text{ч}$; $\text{Cu}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$) от температуры (а, $P_v = 0,5 \text{ МПа}$) и давления воздуха (б, 363К)

Таблица 1

Показатели автоклавной очистки отработанного электролита
($P_a = 0,5$ МПа; $Q = 300$ м³/час; $Cu : H_2SO_4 = 1:1$)

№ п/п	Т, К	Fe ₂ (SO ₄), г/дм ³	τ, мин	V, кг/м ³ .ч	Состав конечного раствора, г/дм ³					Выход кека, кг/м ³	Состав кека, %			
					γ, г/см ³	Cu	Ni	Fe	As		влага	Cu	Ni	Fe
1	363	0,0	10	136	1,37	151	27,9	0,56	1,23	19,5	34,4	1,34	нет	4,87
2	383	0,0	10	187	1,35	118	30,0	нет	1,50	27,3	38,1	1,42	нет	7,00
3	393	0,0	10	199	1,36	138	28,4	1,2	0,99	13,9	45,5	0,46	0,40	17,90
4	373	1,5	60	нет	1,35	135	22,7	0,78	0,80	22,8	28,9	0,43	0,07	4,10
5	373	2,5	60	158	1,36	153	26,0	0,76	0,60	24,4	24,2	0,28	0,05	5,80
6	373	4,0	60	180	1,35	148	26,2	0,06	0,46	12,2	24,4	0,24	1,80	8,30
7	373	2,5	60	нет	1,35	134	26,3	0,05	0,73	29,2	15,6	0,16	0,60	5,60
8	373	8,0	60	185	1,35	139	27,1	0,09	0,22	19,4	49,5	1,36	2,40	4,20
9	373	6,0	60	нет	1,36	147	27,0	0,08	0,40	12,0	56,4	7,7	2,30	4,70

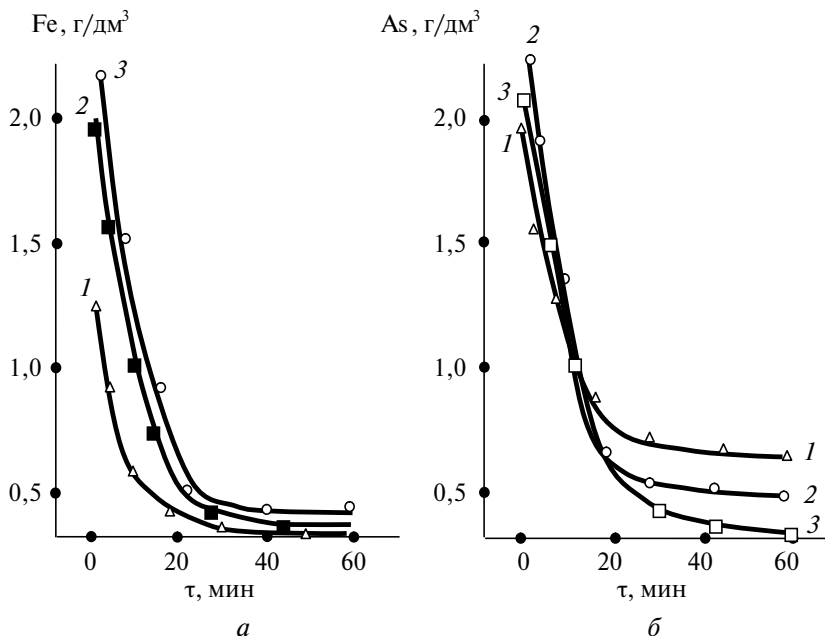


Рис. 15. Зависимости концентрации железа (а) и мышьяка (б) от продолжительности автоклавной нейтрализации до pH = 3 ($T = 373$ К; $Q = 300$ м³/час; $P_b = 0,5$ МПа) при дозировке FeSO_4 , кг/м³: 2,5 (1); 6 (2); 8 (3)

Скорость фильтрации конечной пульпы (нутч-фильтр, полихлорвиниловая ткань, разрежение 0,02 МПа, температура ~ 353 К составила 0,9–1,1 м³/м²·час.

В кеке содержалось не более 38–45 % Cu и 1,0–1,5 % Ni, или не более 4–5 % от их содержания в растворе. Дозировка в раствор технического железного купороса позволила снизить переход этих металлов в кек: при содержании в исходном растворе, г/дм³: 0,5; 1,2; 2,3 Fe (II) содержание меди в кеке составило соответственно: 34,4; 24,9; 11,8 %; выход кека снизился с 24,4 до 19,4 %, потери меди и никеля уменьшились на 60–70 %.

Фильтрат направляли на выпарку до удельной плотности раствора $\sim 1,5$ г/см³, а затем проводили кристаллизацию при температуре 303 К (рис. 16).

Полученные кристаллы меди сернокислой соответствовали качеству товарного продукта сорта IA по ГОСТ 19347–99 «Купорос медный. Технические условия».

Достаточно большой интерес вызывает процесс гидролитической очистки отработанного сернокислого электролита от мышьяка. Для этого используют аппараты колонного типа, в которых создаются условия для протекания процесса гидролиза с образованием нерастворимых комплексных медно-сурьмяно-мышьяковистых соединений при содержании в конечном нейтрализованном растворе свободной серной кислоты менее 3 г/дм³.

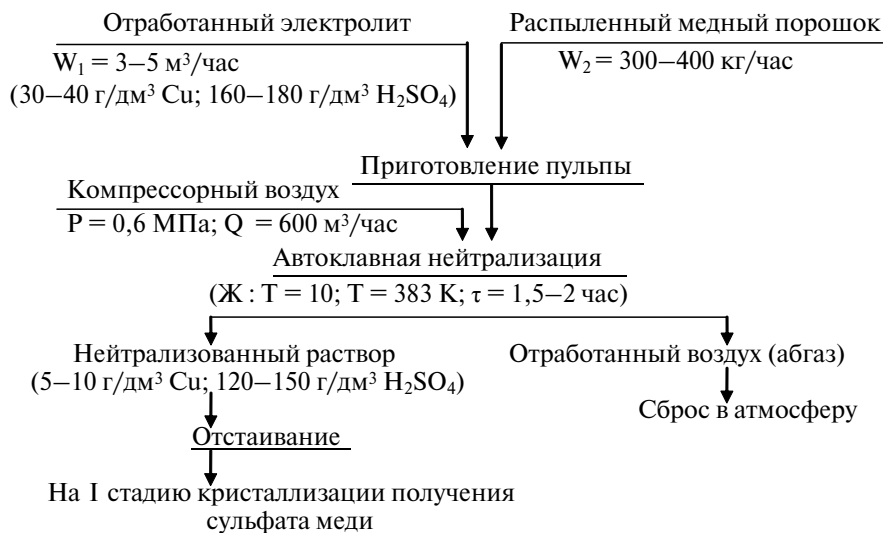
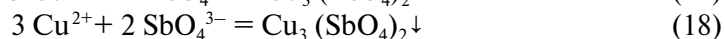


Рис. 16. Технологическая схема автоклавной нейтрализации отработанного электролита

Протекающие при гидролизе процессы можно описать следующими реакциями:



Согласно закону действия масс скорость образования нерастворимых комплексных соединений арсенатов и антимонатов прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ или

$$V = k \cdot [\text{Cu}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2,$$

$$V = k \cdot [\text{Cu}^{2+}]^3 \cdot [\text{SbO}_4^{3-}]^2,$$

где V — скорость химической реакции; k — константа скорости данной реакции и зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора.

Зависимость степени очистки растворов от мышьяка при $\text{pH} = 3,0$ от их исходной концентрации представлена на рис. 17.

Полнота протекания процесса гидролиза зависит от остаточной концентрации ионов H^+ в нейтрализованном растворе (рис. 18).

Степень очистки раствора от мышьяка напрямую зависит от продолжительности накопления осадка при постоянной величине pH (рис. 19).

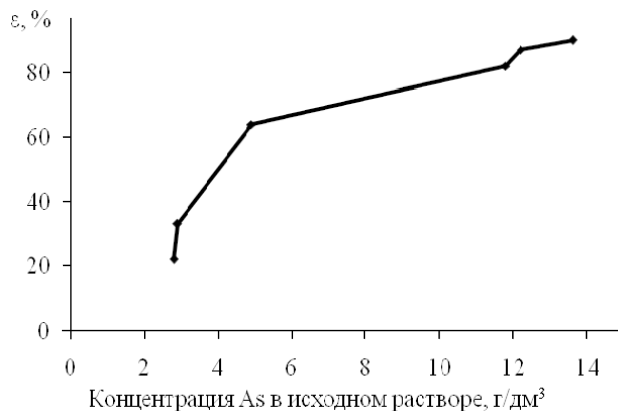


Рис. 17. Зависимость степени извлечения As при pH = 3 ($[H_2SO_4] = 0$ г/дм³) от его концентрации в исходном растворе

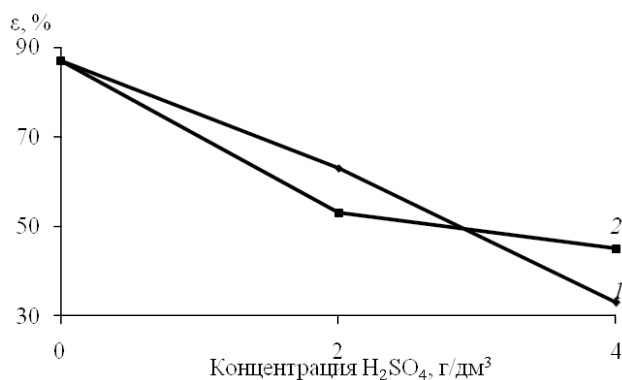


Рис. 18. Зависимости извлечения As (1) и Sb (2) от концентрации серной кислоты в растворе

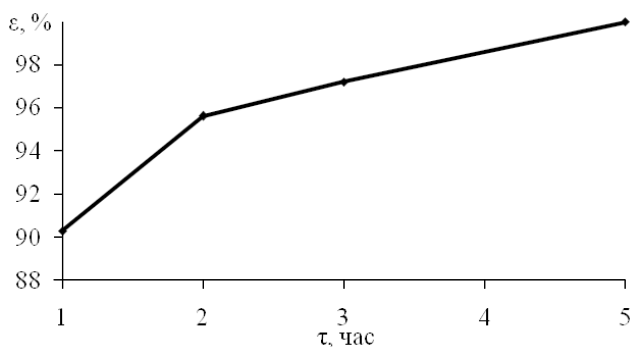


Рис. 19. Зависимость степени извлечения As от времени накопления осадка (pH = 3)

При увеличении времени накопления осадка с 0,5 до 5 часов степень очистки растворов от мышьяка повышается с 90,3 до 99,96 %. Для сурьмы такая зависимость не имеет явного характера.

Основу гидролизного осадка (80 %) составляет соединение меди и мышьяка типа $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$.

При обработке кислых растворов мышьяк осаждают и с использованием сульфидсодержащих реагентов — сульфида натрия (Na_2S), гидросульфида натрия (NaHS), газообразного сероводорода (H_2S).

В виде трисульфида As_2S_3 обычно осаждают мышьяк (III) по суммарной реакции:



На первой стадии происходит восстановление As (V) до As (III), однако наряду с трисульфидом часть мышьяка переходит в осадок в составе пентасульфида As_2S_5 , образуя смесь сульфидов мышьяка.

Показатели осаждения мышьяка из раствора, содержащего, г/дм³: 10,7 As; 13,7 H_2SO_4 , раствором Na_2S концентрацией 152 г/дм³ в количестве, превышающем в два раза стехиометрически необходимое по суммарной реакции при температуре 293–353, на протяжении 0,25–4 час при непрерывном перемешивании представлены на рис. 20.

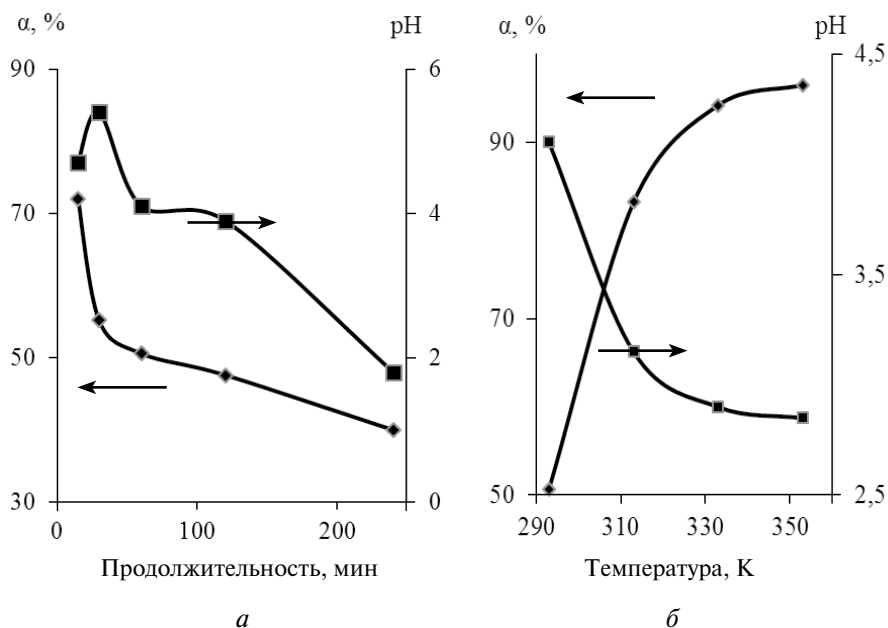


Рис. 20. Зависимости степени осаждения мышьяка (α , %) сульфидом натрия и величины pH фильтрата от продолжительности (а) и температуры (б) процесса

Степень осаждения мышьяка (V) уменьшается с 72 до 40 % при увеличении длительности перемешивания пульпы с 15 мин до 4 час при соответствующем снижении величины рН с 4,7 до 1,8.

При увеличении температуры с 292 до 353 К, при прочих одинаковых условиях степень осаждения мышьяка возрастает с 50,7 до 96,5 % при снижении рН с 4,1 до 2,85. Кроме того, при высокой температуре степень осаждения мышьяка не зависит от продолжительности обработки раствора, в связи с чем мышьяк осаждают при температуре 333–343 К в течение 15–20 мин.

Оптимальное мольное отношение $\text{As} : \text{Na}_2\text{S} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1,75 : 1,5$ — в соответствии с уравнением (19).

Общепринятым методом вывода мышьяка из сернокислых растворов является известковый, при котором мышьяк (V) можно выделить в виде арсената кальция посредством обработки растворов гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Арсенат кальция CaHAsO_4 представляет собой твердый раствор гидроксида кальция в дигидрате трикальций арсената при соотношении $\text{CaO} : \text{As}_2\text{O}_5 = 3,3 : 3,9$.

Обработку мышьяксодержащих растворов известковым молоком необходимо проводить в течение 1 часа при перемешивании, температуре $T \geq 333 \text{ K}$, значении рН пульпы 8,5–9,5 (рис. 21).

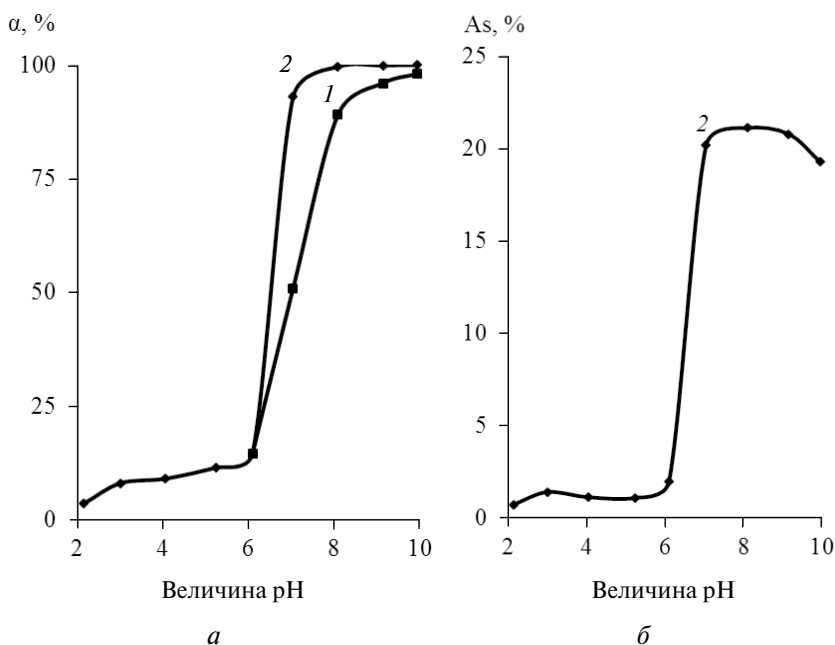


Рис. 21. Зависимости степени осаждения мышьяка известковым молоком (а) и содержания мышьяка в осадке (б) от величины рН при температуре, К: 293 (1); 353 (2)

Выявлено, что преимущественно железо и сурьма осаждаются при $\text{pH} \sim 2$ совместно с сульфатом кальция, а медь и никель — при $\text{pH} \sim 8,5$ вместе с арсенатом кальция (рис. 22).

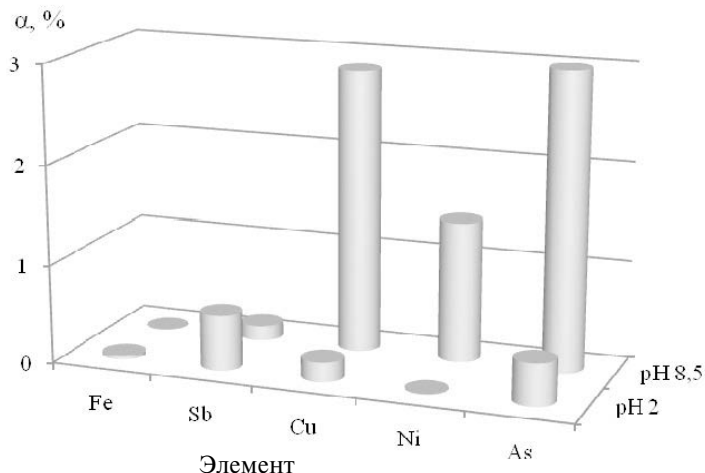


Рис. 22. Зависимость степени осаждения элементов известковым молоком от величины pH раствора

Значительный интерес представляют безреагентные методы, например электролитическое осаждение мышьяка. Однако использование данного способа весьма опасно в экологическом отношении (выделение мышьяковистого водорода) и недостаточно эффективно, поскольку получаемый продукт, содержащий 50–55 % меди и 20–24 % мышьяка, возвращается в медеплавильное производство.

Большие возможности для вывода из сернокислых растворов мышьяка, сурьмы и разделения меди и никеля создают сорбционные и экстракционные процессы. Экстракцию мышьяка из технологических растворов осуществляют следующими основными классами экстрагентов:

- нейтральные фосфорорганические соединения, к которым относятся:
 - триалкилфосфиноксиды в толуоле или октане, эффективно извлекающие As (III) и As (V) из сернокислых растворов. Коэффициенты распределения мышьяка увеличиваются с ростом концентрации серной кислоты;
 - ди-2-этилгексилметилфосфонат, позволяющий снизить кислотность сернокислового раствора, который подвергается экстракционной очистке, и повысить степень извлечения мышьяка;
 - R-3-метил-1-оксо-фосфолен (20–100 %) в керосине извлекает As (V) из растворов ≤ 15 моль/дм³ H_2SO_4 ;

- трибутилфосфат (40–50 %) в керосине за три ступени экстракции при концентрации $500 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и отношении фаз органическая/водная = 2 экстрагирует 99 % мышьяковой кислоты при соэкстракции серной кислоты и емкости экстрагента $\sim 13 \text{ г As/дм}^3$;
- фосфорорганические кислоты: $(\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ C}_6 \text{ H}_{13})_2 \text{ PO}_4$, с добавлением небольшого количества $(\text{C}_4 \text{ H}_9)_3 \text{ PO}_4$, после обработки магнитным полем увеличивают скорость экстракции. Экстрагенты могут быть включены в состав жидких мембран на основе триацетата целлюлозы и дибутилбутилфосфоната или R-2-этилгексилфосфоната как носителя;
- карбоновые кислоты, синтетические фракции C_{17} – C_{20} и фенантролин в соотношении 1: (0,02–0,05) позволяют повысить степень извлечения мышьяка до 99,5 % в более широкой области pH 0,5–5 и сократить число ступеней экстракции;
- соли аминов:
 - бромиды четвертичных аммониевых оснований использовали в составе твердых матриц и в качестве ионосвязывающих реагентов;
 - третичные амины задействованы для экстракции As (V) из растворов электроофаринирования меди; при извлечении рения, осмия и мышьяка из промывной серной кислоты третичными аминами осуществляют предварительное окисление компонентов до $\varphi = 0,9$ – $1,2 \text{ В}$. Первичные амины совместно с трибутилфосфатом проявляют синергетический эффект при экстракции фосфора, кремния и мышьяка из слабощелочных и нейтральных (pH = 6–7) растворов вольфрамата и молибдата натрия;
- органические соединения с диэтилдитиокарбаматом в смеси с диэтиламмонием и четыреххлористым углеродом используют для количественного извлечения As (III) из смеси с As (V) для последующего анализа; с оловом общей формулы R_2SnX_2 и RSnX , где R — алкильный остаток с прямой или разветвленной цепью C_6 – C_{14} , X — карбоалкоксигруппа; при отношении фаз органическая/водная = 2, температуре 293 К, на протяжении 5 минут экстрагируется 43 % мышьяка из раствора состава, г/дм^3 : 15,5 As; 46 H_2SO_4 при емкости экстрагента $\sim 32 \text{ г (As)/дм}^3$; с ацетоном для очистки растворов, образующихся при мокром обеспыливании газов, вначале корректируют pH < 7, затем добавляют экстрагент в количестве 15–30 об. %, ацетон отделяют и регенерируют для повторного использования.

Способы экстракции:

- активированная пузырьково-пленочная осуществляется в присутствии избытка гидролизующихся ионов железа и катионного полиэлектролита, которые связывают мышьяк в поверхностно-активный гидрозоль и с пузырьково-пленочным потоком эвакуируются из объема обрабатываемой воды;

- системы с жидкими мембранами, в которых экстрагент LIX 1104 SM удаляет мышьяк из медьсодержащих электролитов, по сравнению с процессами жидкостной экстракции обладают более высокой селективностью, проницаемостью и стабильностью.

Для очистки производственных растворов различного состава от мышьяка (V), образующихся при переработке медьсодержащего сырья, разработана принципиальная технологическая схема (рис. 23).

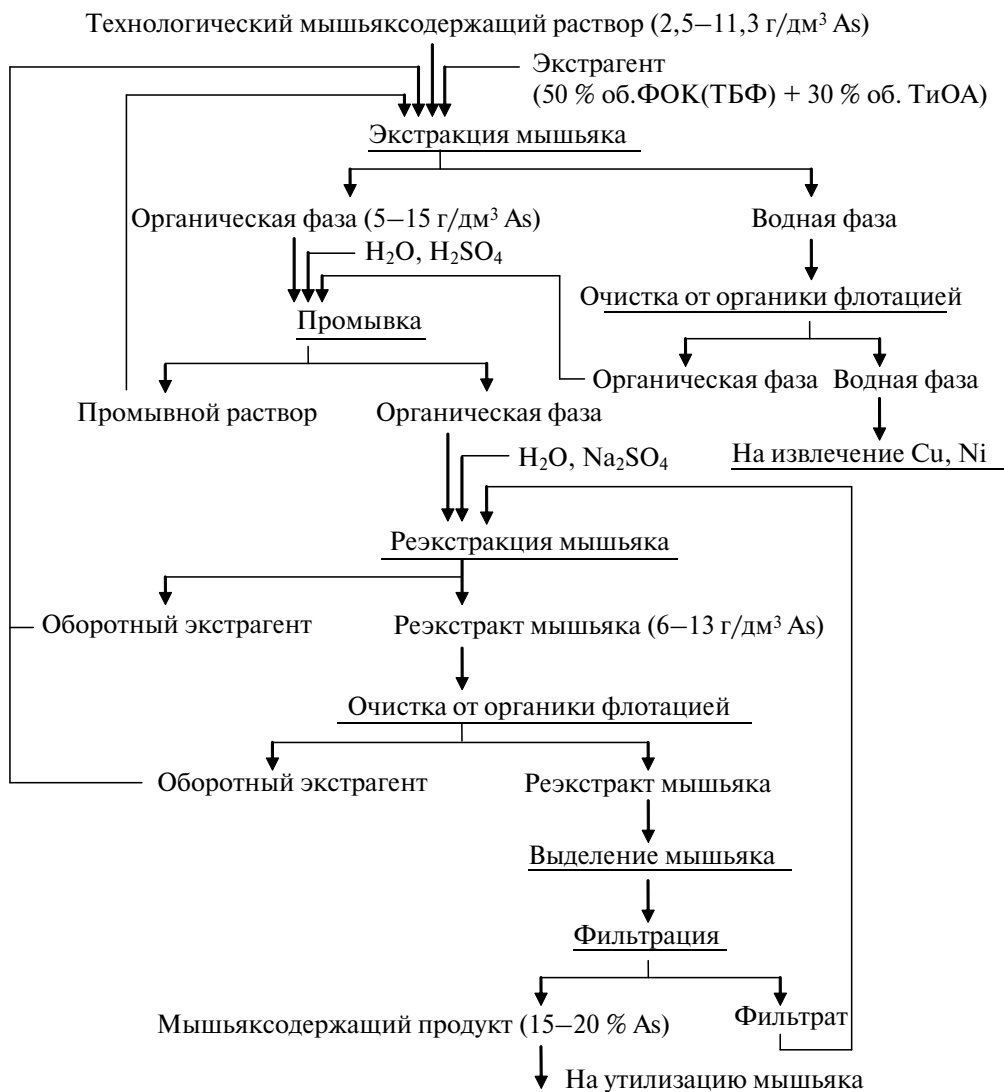


Рис. 23. Принципиальная технологическая схема экстракционной очистки мышьяксо­дер­жа­щих рас­тво­ров

При экстракции мышьяка из умеренно кислых растворов ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 100 \text{ г/дм}^3$) в смеси с ТиОА используют фосфорорганическую кислоту — Д2ЭГФК; при высокой концентрации серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 150 \text{ г/дм}^3$) Д2ЭГФК не имеет очевидных преимуществ перед ТБФ, и вследствие меньшей стоимости последнего в смеси с ТиОА можно успешно использовать трибутилфосфат. В качестве инертного разбавителя (20 % об.) применяют циклогексан или керосин.

Число ступеней экстракции в режиме противотока составляет 6—4 при соотношении объема фаз соответственно $\text{O} : \text{B} = (1-2) : 1$, что обеспечивает степень извлечения мышьяка из водной фазы $E_{\text{As}} > 93 \%$.

Реэкстракцию мышьяка из органической фазы проводят в режиме противотока нейтральным раствором соли (10 % Na_2SO_4) для лучшего расслоения фаз за 2—4 ступени при соотношении объема фаз соответственно $\text{O} : \text{B} = (4-2) : 1$, что позволяет перевести мышьяк в водную фазу реэкстракта ($\text{As} > 92 \%$) с концентрацией $\text{As} > 6 \text{ г/дм}^3$. При экстракции элемента из сернокислых растворов реэкстракцию можно проводить обычной водой.

Для удаления мышьяка из реэкстракта и возвращения раствора на стадию реэкстракции обычно используют операцию осаждения известью или сульфидом натрия с получением соответственно арсената кальция $\text{CaO} : \text{As}_2\text{O}_5 = 3,3 : 3,9$ и сульфида мышьяка As_2S_3 . Мышьяксодержащие осадки являются плохо растворимыми соединениями и могут быть захоронены или рекуперированы в составе востребованных товарных мышьяковистых продуктов.

Технология переработки маточных растворов производства солей сульфата никеля после центрифугирования черновых кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 24 и включает следующие основные операции:

- экстракционная очистка от мышьяка никелевого маточного раствора с использованием в качестве экстрагента ТБФ;
- реэкстракция мышьяка водно-солевым раствором (5—10 % Na_2SO_4); полученный реэкстракт, содержащий мышьяк и серную кислоту, направляют на получение промышленных антисептиков;
- экстракция серной кислоты, меди и железа из очищенного от мышьяка раствора смесью третичных аминов и ТБФ;
- реэкстракция органической фазы водой с возвратом сернокислого реэкстракта в технологический процесс;
- получение черновых кристаллов никеля сернокислого из раствора, очищенного от мышьяка, серной кислоты, меди и железа.

В качестве исходного раствора использовали маточные растворы технологии получения солей сульфата никеля состава, г/дм^3 : 60—90 Ni; 2—5 Cu; 2—3 Fe; 10—18 As; 160—280 H_2SO_4 .

Для экстракции мышьяка использовали 100 % ТБФ, для выделения из маточных растворов серной кислоты, железа, меди — 35—40 % раствор триокти-

ламина (ТОА) в ТБФ. Степень извлечения в экстракт составляет, %: ~ 70 As, H_2SO_4 , Cu; ~ 50 Fe (рис. 25).

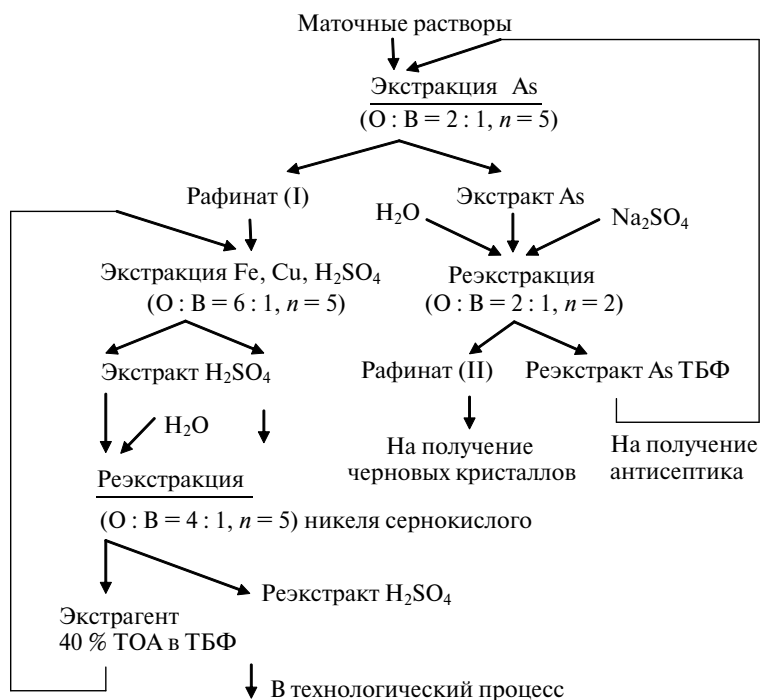


Рис. 24. Технологическая схема переработки маточных растворов производства солей сульфата меди

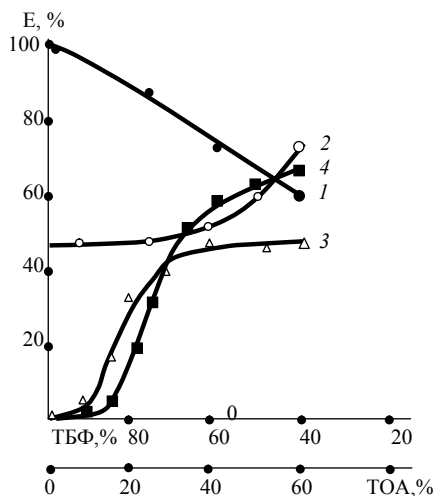


Рис. 25. Зависимость экстракции As (1), Cu (2), Fe (3), H_2SO_4 (4) от состава экстрагента (TOA + ТБФ)

Для очистки маточников от примесей As, H_2SO_4 , Cu, Fe наиболее эффективным является экстракция их растворами ТОА в ТБФ, однако полученная при этом серная кислота загрязняется мышьяком, что нежелательно. Поэтому первоначально необходима экстракция As неразбавленным ТБФ, а затем — совместная экстракция Fe, Cu, H_2SO_4 раствором ТОА в ТБФ.

В табл. 2 представлены результаты экстракционной очистки маточных растворов производства сульфата никеля на непрерывно действующей лабораторной установке и определены оптимальные условия процесса, а именно: экстракция мышьяка неразбавленным ТБФ при соотношении фаз О : В = 2 : 1 и числе ступеней $n = 5$, составляет 93,5 %.

При реэкстракции мышьяка водой из органической фазы при отношении О : В = 2 : 1 и $n = 2$ получен реэкстракт мышьяка состава, г/дм³: 17,4 As; 54 H_2SO_4 ; 0,1 Ni, Cu, предназначенный для получения промышленного антисептика.

Таблица 2

Экстракционная очистка маточных растворов производства сульфата никеля

Наименование	Концентрация, г/дм ³					Параметры процесса	Извлечение, %				
	Ni	Cu	Fe	As	H_2SO_4		Ni	Cu	Fe	As	H_2SO_4
Маточник	68,8	2,4	3,20	18,5	206	Экстракция As ТБФ (О : В = 2:1, $n = 5$)	0,14	4,0	0,6	93,5	26,0
Реэкстракт мышьяка	0,1	0,1	0,02	17,4	54	Реэкстракция водой (О : В = 2:1, $n = 2$)	—	—	—	—	—
Рафинат (I)	68,5	2,4	3,20	1,2	149	Экстракция H_2SO_4 (ТОА/ТБФ = 2/3; О : В = 6:1, $n = 5$)	—	—	—	—	—
Реэкстракт H_2SO_4	3,3	1,0	1,20	1,1	70,2	Реэкстракция водой (О : В = 3:1, $n = 3$)	9,6	83,3	75,0	11,9	69,0
Рафинат (II)	62,2	1,5	2,7	0,53	21,3	—	—	—	—	—	—
Маточник	66,3	5,7	2,9	10,4	244	Экстракция As ТБФ (О : В = 1,5:1, $n = 5$)	—	—	—	—	—
Реэкстракт мышьяка	0,7	0,01	0,03	10	96	Реэкстракция водой (О : В = 2:1, $n = 3$)	0,8	0,15	0,8	72,3	29,6
Рафинат (I)	66,3	5,6	2,8	0,7	149	Экстракция H_2SO_4 (ТОА/ТБФ = 2/3; О : В = 6:1, $n = 5$)	—	—	—	—	—
Реэкстракт H_2SO_4	3,8	0,3	0,5	0,3	87,3	Реэкстракция водой (О : В = 4:1, $n = 6$)	8,5	7,9	25,9	11,5	53,6
Рафинат (II)	68,5	1,7	2,3	0,5	39,3	—	—	—	—	—	—

Для экстракционного извлечения меди, никеля, серной кислоты выявлены следующие оптимальные параметры процесса:

- экстракция 40 % раствором ТОА и ТБФ при отношении $O : B = 6 : 1$ и $n = 5$;
- реэкстракция водой при отношении $O : B = 3 : 1$ и $n = 5$.

Извлечение из очищенного от мышьяка маточника составило, %: 69 H_2SO_4 ; 70–80 Cu, Fe — при концентрации кислоты в растворе 70 г/дм³, что облегчает дальнейшее получение черновых кристаллов сульфата никеля.

Требования к выбору оптимального аппаратного оформления экстракционного процесса можно сформулировать следующим образом:

- экономически приемлемая величина и скорость массопереноса извлекаемого компонента из водной фазы;
- скорость расслоения фаз должна обеспечивать проектную производительность экстракционной установки (м³/(м²·ч));
- минимально приемлемые потери химических реагентов, расход энергоносителей и др.;
- возможность автоматизации контроля и управления технологическими операциями;
- компактность агрегатов и механизмов, удобство в их обслуживании.

Сравнительные испытания по экстракции мышьяка ТБФ из медьсодержащих электролитов выполнены с использованием нескольких аппаратов (табл. 3):

- вибрационная колонна с насадкой КРИМЗ; диаметр — 0,07 м; высота — 1,5 м; регулируемая частота вибраций (60–240) имп/мин;
- пульсационная колонна с насадкой КРИМЗ; диаметр — 0,3 м; высота насадочной части — 10 м; регулируемая частота пульсаций — (60–120) имп/мин; амплитуда пульсаций — (3–15) мм;
- «смеситель-отстойник» с объемами камер, дм³: 0,05 — смешения; 0,2 — отстойная; число ступеней экстракции — 6; скорость вращения мешалки в камере смешения — 1,0 с⁻¹;
- центробежный экстрактор с объемами камер, дм³: 2,5 — смешения; 16 — отстойная; число ступеней: 5 — экстракция; 1 — промывка; 2 — реэкстракция водой; скорость вращения ротора — 1500 мин⁻¹.

Таким образом, аппараты колонного типа как вибрационные, так и пульсационные обеспечивают относительно высокую степень очистки испытуемых растворов от мышьяка при удовлетворительном расслаивании фаз на стадии экстракции.

Разделение фаз на стадии реэкстракции можно интенсифицировать, используя вместо воды нейтральные растворы солей, например сульфата натрия. Большие габариты колонн предъявляют дополнительные требования к производственным помещениям при установке оборудования.

Таблица 3

Показатели экстракции As (V) для различных аппаратов

Аппарат	Режим работы	О : В	Пр, м ³ /(м ² ·ч)	Концен- трация, г/дм ³		E _{As} , %
				As (V)	H ₂ SO ₄	
Вибрационная колонна	Без вибраций	1,5	3,5	1,9	155	28,5
	С вибрацией 180 имп/мин	1,5	3,5	1,9	155	69,5
Пульсационная колонна	Без пульсаций	3,0	26	3,8	155	57,0
	С пульсацией 80 имп/мин	2,0	20	3,8	155	68,0
	Без пульсаций	3,0	26	4,0	190	91,5
	С пульсацией 80 имп/мин	1,0	20	4,0	190	83,0
Смеситель-отстойник	Скорость вращения мешалки 1,0 с ⁻¹	1,0	0,7	4,0	190	83,0
		1,5	0,8	4,0	190	92,0
		1,0	0,7	12,0	150	72,0
Центробежный экстрактор	Скорость вращения ротора 1500 об/мин	1,0	1,0	10,0	115	33,0
		1,5	3,5	13,0	170	80,0
		1,01	4,0	11,0	180	85,0

Основным недостатком гравитационных смесителей-отстойников является медленное расслаивание органической и водной фаз, что снижает их производительность.

К достоинствам центробежных экстракторов относятся:

- большая производительность при малой загрузке экстрагента за счет высокой кинетики процесса экстракции и реэкстракции;
- полное разделение органической и водной фаз;
- использование воды на стадиях промывки органической фазы и реэкстракции.

Сфера использования центробежных аппаратов ограничивается системами с низким содержанием твердой фазы (взвесей) в растворах, для чего необходима предварительная фильтрация обрабатываемых жидкостей.

Проведенные испытания показали, что предпочтение при аппаратурном оформлении процесса экстракции мышьяка из технологических растворов может быть отдано центробежным экстракторам.

Для очистки растворов от мышьяка применяют и сорбционную технологию с использованием сорбентов неорганического и полимерного типов. Для первых заметна роль соосаждения адсорбционного захвата в связи с развитой их поверхностью. Это особенно проявляется, если реагенты использовать в виде растворов; при их смешении образуются свежееосажденные сорбенты.

Органические полимерные сорбенты можно подразделить на: анионообменные; катионообменные; хелатообразующие с меркаптогруппами, синте-

зированные на основе 2,3-эпоксипропилового эфира метакриловой кислоты, характеризующиеся высоким сродством к арсенит-ионам.

Катионообменные сорбенты имеют отрицательно заряженные группы — сульфоксидные. Примером является катиониты КРС-4 П и КУ-2—8. Мышьяк сорбируют также на катионитах в железной и молибденовой формах. Для сильноокислых растворов применяют активные угли.

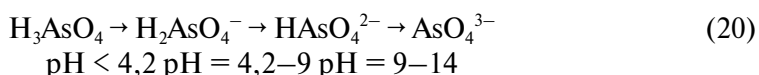
Применение органических смол КБ-4—10 П в Ti-ионообменной форме и АНКБ в Fe-ионообменной форме позволяет снизить концентрацию мышьяка в растворе с 80 до 0,3—0,6 мг/дм³.

Анионообменные сорбенты имеют положительно заряженные группы, которыми являются аминогруппы, *N*-алкилпиридин, гидрооксид железа, сильно- и слабоионизированные анионы. Примером являются аниониты АВ-16 ГС и АН-2 ФН. В качестве элюента применяют раствор серной кислоты. Емкость ионитов по мышьяку составляет 17—25 мг/г.

До 60 % As поглощается в процессе сорбционного обескислочивания растворов с использованием анионита АВ-17—8.

Использование ионита ПК — М позволяет на 95 % извлечь мышьяк из раствора состава, г/дм³: 105 H₂SO₄, 4,5 As. Полная обменная емкость ионита по мышьяку составила 200 мг/г.

Мышьяксодержащие анионы при различных рН сорбируются согласно ступеням диссоциации:



В зоне обмена достигается практически полное обескислочивание, рН раствора повышается до 4—5 и тем самым реализуются условия, благоприятные для сорбции мышьяка. Кроме того, создаются условия для образования арсенатов меди и никеля, которые в виде молекулярно-диспергированного осадка выпадают на анионите.

Процесс сорбционного обескислочивания отработанного медного электролита (рис. 26) сопровождается очисткой от мышьяка, который концентрируется в элюатах и осадке. Доля мышьяка в осадке возрастает по мере увеличения степени нейтрализации и снижения концентрации кислоты в исходном растворе.

Полностью очистить растворы от мышьяка за один цикл сорбции не представляется возможным (извлечение в элюат 75—80 %), однако заметно снижение его концентрации в обескислоченных растворах.

Исследована возможность использования различных производственных отходов металлургических предприятий, содержащих поливалентные металлы, в основном железо, для получения из них высокоселективных по отношению к мышьяку гранулированных неорганических сорбентов. Разработаны

способы получения и гранулирования дешевых неорганических сорбентов гидроксидного типа, сорбционная емкость которых по мышьяку достигает $4,5 \text{ мг} \cdot \text{экв/г}$ и не зависит от солевого состава раствора. Высокая избирательность и сорбционная емкость по мышьяку при сравнительной дешевизне этих веществ выгодно отличает их от существующих в настоящее время образцов сорбентов промышленного и опытного производства. Рабочий диапазон значений pH очищаемых растворов для данных сорбентов составляет 2–9. Найдены условия десорбции мышьяка с одновременной регенерацией сорбентов, обеспечивающей их многократное использование.

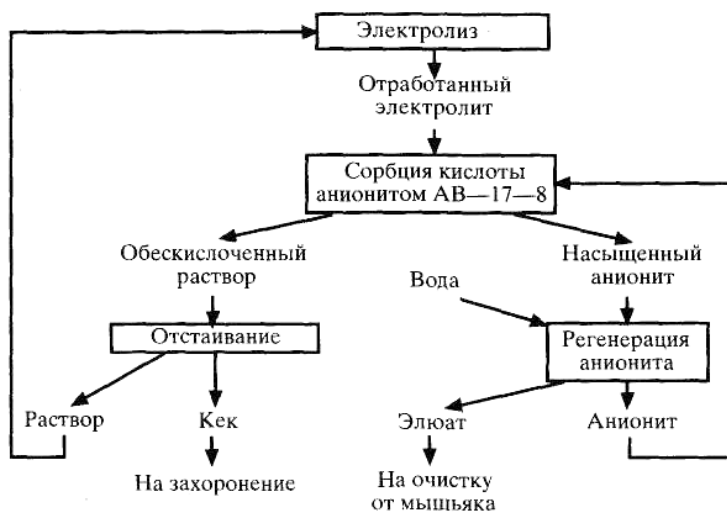


Рис. 26. Технологическая схема вывода мышьяка из отработанного электролита

Контрольные вопросы

1. Влияние состава и температуры растворов на степень осаждения мышьяка и меди при образовании арсенатов.
2. Условия очистки раствора от мышьяка в присутствии железа.
3. Какой из рассмотренных железосодержащих материалов наиболее эффективен для очистки от мышьяка.
4. Удаление мышьяка из сернокислых растворов в автоклаве.
5. Влияние расхода воздуха на скорости нейтрализации кислоты в автоклаве.
6. Технологическая схема автоклавной нейтрализации отработанного электролита.

7. Химизм гидролитической очистки отработанного сернокислового электролита от мышьяка.
8. Факторы, влияющие на процесс гидролитической очистки от мышьяка.
9. Осаждение мышьяка с использованием сульфидсодержащих реагентов.
10. Условия осаждения мышьяка из сернокислых растворов при известковом методе.
11. Безреагентные методы удаления мышьяка из сернокислых растворов.
12. Виды экстрагентов для экстракции мышьяка из сернокислых растворов.
13. Принципиальная технологическая схема экстракционной очистки мышьяксодержащих растворов.
14. Технологическая схема переработки маточных растворов производства солей сульфата меди.
15. Требования к выбору оптимального аппаратного оформления экстракционного процесса.
16. Виды сорбентов при сорбционной очистке сернокислых растворов от мышьяка.

ГЛАВА IV

Теоретические основы процесса выпарки

Выпаривание представляет собой процесс концентрирования раствора нелетучих веществ путем испарения жидкого летучего растворителя. Часто это необходимо для повышения скорости последующих химических превращений за счет увеличения концентрации растворенного вещества, а также для удешевления и облегчения транспортировки и хранения готовой продукции. Процесс выпаривания применяют как для частичного удаления растворителя, так и для полного разделения раствора на растворитель и растворенное вещество. В последнем случае выпаривание сопровождается кристаллизацией.

Физическая сущность выпаривания заключается в превращении растворителя в пар при кипении раствора и удалении образующегося пара. Переход жидкости в пар может происходить при любой температуре, поэтому следует различать испарение и кипение.

Испарение происходит только с поверхности жидкости и при любой температуре ниже температуры кипения, при любой низкой упругости пара. При этом необходимо, чтобы упругость пара была больше его парциального давления в окружающем пространстве. С повышением температуры жидкости увеличивается упругость ее паров. Когда упругость паров становится равной внешнему давлению, жидкость кипит. Парообразование при кипении происходит по всей массе жидкости и является более интенсивным процессом, чем испарение. Поэтому выпаривание проводят в условиях кипения, а не испарения.

Источником тепловой энергии при выпаривании могут служить любые теплоносители, хотя чаще всего используется насыщенный водяной пар, который называют греющим, или первичным. Греющий пар отдает тепло выпариваемому раствору через стенку («глухой» пар). Пар, образующийся при кипении выпариваемого раствора, называют вторичным.

В зависимости от свойств выпариваемого раствора и дальнейшего использования тепла вторичного пара выпаривание производят как при атмосферным давлением, так и при давлениях выше (избыточном) или ниже атмосферного (вакуум). Самым простым способом является выпаривание под атмосферным давлением, но образующийся при этом вторичный пар не ис-

пользуется, а удаляется в атмосферу. Вторичный пар, отбираемый на сторону вне целей выпаривания, называют экстрапаром.

Выпаривание под избыточным давлением позволяет использовать тепло вторичного пара, но обуславливает повышение температуры кипения раствора и, следовательно, требует применения греющего агента с более высокой температурой. Поэтому данный способ следует применять для выпаривания растворов, не чувствительных к высоким температурам.

Выпаривание под вакуумом имеет ряд преимуществ по сравнению с двумя рассмотренными выше способами:

а) снижается температура кипения раствора, что очень важно при выпаривании растворов, чувствительных к высоким температурам, а также высококипящих растворов, когда температура греющего агента не позволяет вести процесс при атмосферном давлении;

б) увеличивается разность температур между греющим агентом и кипящим раствором, что при прочих равных условиях позволяет уменьшить поверхность теплообмена аппарата;

в) используется греющий агент более низких рабочих параметров (температуры и давления) за счет понижения температуры кипения раствора при разрежении;

г) в качестве греющего агента используется вторичный пар самой выпарной установки, что значительно снижает расход первичного греющего пара.

Контрольные вопросы

.....

1. Условия применения процесса выпаривания.
2. Сущность процесса выпаривания.
3. Источники тепловой энергии при выпаривании.
4. Способы выпаривания.
5. Преимущества процесса выпаривания под вакуумом.

ГЛАВА V

Теоретические основы процесса кристаллизации

Кристаллизацией называют выделение твердой фазы в виде кристаллов главным образом из растворов и расплавов. Каждому химическому соединению обычно соответствует одна или несколько кристаллизационных форм, отличающихся положением и числом осей симметрии. Явление образования нескольких кристаллических форм данного химического соединения носит название полиморфизма.

Кристаллы, выделяющиеся с молекулами воды, называются кристаллогидратами. Причем в зависимости от условий кристаллизации одно и то же вещество может кристаллизоваться с различным числом молекул воды. Осуществляемая в промышленности кристаллизация называется массовой.

Обычно массовую кристаллизацию проводят, понижая растворимость кристаллизующего вещества за счет удаления части растворителя.

Способы создания пересыщенных растворов:

1. Охлаждение растворов применяют для кристаллизации веществ, растворимость которых заметно уменьшается с понижением температуры, а также для кристаллизации из расплавов.

2. Испарение части растворителя применяют для кристаллизации веществ, растворимость которых увеличивается или незначительно уменьшается с понижением температуры; испарение производится при кипении раствора в выпарном аппарате или путем испарения при температуре ниже точки кипения.

3. Комбинированный способ заключается в одновременном охлаждении и испарении части растворителя.

Кристаллизация может производиться также путем высаливания, т. е. добавления в раствор веществ, понижающих растворимость выделяемой соли. Такими веществами являются вещества, связывающие воду (кристаллизация сульфата натрия при добавлении спирта или аммиака), или соединения, содержащие одинаковый ион с данной солью (кристаллизация хлористого натрия при добавлении хлористого магния, кристаллизация сульфата железа (II) при добавлении концентрированной серной кислоты).

Выделяют три основные стадии процесса кристаллизации:

— создание пересыщения исходной системы;

- зарождение центров кристаллизации;
- рост кристаллов.

На кристаллизацию влияют характеристики растворов (его тип, содержание примесей, наличие затравки), массообмен, способ и скорость достижения его пересыщения, во многом зависящие от конструкции аппарата.

Стадия зародышеобразования является определяющей в управлении процессом кристаллизации; во времени она получает значительное развитие на поверхности образовавшихся кристаллов. Скорость зародышеобразования существенно зависит от количества примесей, режима упаривания, температурного градиента в кристаллизаторе.

Интенсивность зарождения кристаллов характеризуют скоростью их зарождения, под которой понимают количество центров кристаллизации (зародышей), возникающих в единице объема за единицу времени. Зародыши в пересыщенных или переохлажденных растворах образуются самопроизвольно за счет образования ассоциаций частиц при столкновении в растворе отдельных атомов, ионов или молекул растворенного вещества. Постепенно внутри этого скопления частички упорядочиваются, располагаясь в узлах кристаллической решетки.

В большом объеме пересыщенного раствора величина пересыщения не везде одинакова: в некоторых местах (точках объема) она большая (именно здесь возникают зародыши), а в других отсутствует.

Процесс образования зародыша чаще всего протекает с выделением тепла. Энергия иона, движущегося в растворе, больше энергии неподвижного иона, находящегося в кристалле, поэтому в том микрообъеме раствора, где образовался зародыш, температура может быть несколько выше средней температуры раствора, а концентрация — ниже средней. Если зародыш не вывети из этого объема, то он может раствориться.

Формирование твердой фазы возможно при условии, если энергия кристаллической решетки вещества преобладает над энергией гидратации, стремящейся разрушить кристаллическую решетку возникающей твердой фазы.

Неустойчивостью зародышей подтверждается тот факт, что в неподвижном растворе зародыш иногда не возникает даже при высоком пресыщении. Однако стоит только стряхнуть такой раствор, он сразу же мутнеет от большого количества возникающих зародышей.

Форма кристаллов соответствует минимуму его поверхностной энергии, и чем она меньше, тем медленнее растут кристаллы. Скорость роста кристаллов возрастает с увеличением степени переохлаждения, а затем остается примерно постоянной, а при очень большом переохлаждении уменьшается из-за увеличения вязкости раствора и замедления процессов тепло- и массопередачи.

Лимитирующей стадией процесса роста кристаллов является диффузия или акт формирования кристаллической решетки. С увеличением ее интен-

сивности ускоряется рост кристаллов, поскольку подвод ионов упрощается и толщина граничного слоя уменьшается, но при этом возрастает скорость образования центров кристаллизации. Однако при больших скоростях перемешивания скорость движения жидкости относительно твердой поверхности снижается и эффект ускорения диффузионной стадии становится незначительным. Зато возрастает вероятность механического разрушения кристаллов.

Кроме температуры раствора и перемешивания, на скорость процесса зародышеобразования оказывает влияние присутствие примесей (растворимых и нерастворимых). Частицы нерастворимых примесей, присутствующие в пересыщенном растворе, иногда могут служить центрами, вокруг которых формируются зародыши кристаллов. Чем ближе структура кристаллической решетки твердой частички к структуре кристаллизующего вещества, тем вероятнее, что эта частица будет центром зародыша кристалла.

Если примесь имеет идентичную кристаллическую решетку, то более заметно ее влияние и возможно ускорение роста частиц. Так, ионы железа (+ 2) и мышьяка (+ 3) при их незначительном содержании почти не влияют на крупность частиц меди сернокислой, а вот при увеличении содержания никеля и серной кислоты ($> 45\text{--}70\text{ г/дм}^3$) крупность кристаллов уменьшается.

Другие нерастворимые примеси, адсорбируясь на гранях растущего кристалла, могут замедлять скорость его роста.

Форма кристаллов определяется природой кристаллизующего вещества и зависит также от наличия примесей в растворе. Например, гидроокись бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде очень тонких круглых дисков. Кристаллы такой формы затем плохо фильтруются и медленно отстаиваются, а также легко дробятся при транспортировке, сушке и т. д. При хранении они легко слеживаются. Гораздо лучшими качествами эти кристаллы обладали бы, если бы они имели форму куба или сферы. Другой пример: хлористый калий из чистого водного раствора кристаллизуется в виде кубов, в присутствии мочевины — в виде кубооктаэдров. Более правильной формы с хорошо развитыми гранями получают кристаллы при свободном обтекании их раствором (например, при кристаллизации во взвешенном слое). Слишком большая скорость движения суспензии приводит к сглаживанию ребер кристалла и их истиранию за счет энергичных соударений и трения о стенки аппарата и насоса.

Заметное влияние на форму и крупность кристаллов оказывают добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) (например, мыло, стиральные порошки). Присутствующие в растворе ПАВ (0,001–0,1 %) могут замедлять скорость процесса зародышеобразования, скапливаясь на поверхности зародышей и препятствуя их росту.

После упорядочения внутренней структуры зародыш продолжает расти уже как кристалл. Существуют два основных механизма роста кристаллов:

слоистый и блоковый. При слоистом росте на поверхности граней кристалла кристаллизующееся вещество отлагается слоями. При малом пресыщении новый слой начинает расти после полного разрастания старого слоя. Однако при большом пересыщении новые слои могут начинать расти до окончания полного разрастания нижнего слоя.

При высоких пересыщениях, которые обычно имеют место в современных непрерывнодействующих кристаллизаторах, к поверхности кристалла прирастают уже не отдельные ионы, а их скопления — блоки.

Рост кристаллов происходит одновременно по всем граням, однако при различных линейных скоростях роста отдельных граней одни из них исчезают, другие развиваются, что приводит к изменению внешнего вида кристалла.

Согласно молекулярно-кинетической теории, рост кристаллов рассматривается как последовательное образование слоев элементарных частиц на гранях растущего кристалла. При росте кристаллов выделяется поверхностная энергия, количество которой зависит от условий присоединения элементарных частиц (атомов, молекул или «двумерных» зародышей) к грани.

Наибольшее количество энергии выделяется при присоединении элементарных частиц в торец ряда растущего кристалла, а наименьшее — при присоединении элементарных частиц к поверхности грани.

Известно, что при росте кристалла преимущество имеет вариант, соответствующий выделению наибольшего количества энергии. Исходя из этого вероятным представляется следующий механизм роста. Первоначально на гладкой грани оседает отдельная элементарная частица, а затем идет построение рядов. При этом каждый новый ряд образуется в основном лишь после построения предыдущего. После застройки всей грани слоем элементарных частиц процесс повторяется.

Представление об идеальном строении кристаллов, лежащее в основе молекулярно-кинетической теории роста, не всегда подтверждается. Реальные кристаллы часто имеют различные дефекты (нарушения, дислокации), которые могут повлиять на механизм роста. Как правило, кристаллы с дефектами способны расти при значительно меньших переохлаждениях с образованием спиральных фронтов роста на поверхности кристаллов.

Основными показателями кристаллизации являются выход твердой фазы, крупность и чистота получаемых кристаллов. Они соответственно определяют производительность аппаратов-кристаллизаторов, показатели обезвоживания пульпы и промывки кристаллов, сортность конечной продукции.

Выход твердой фазы зависит от состава раствора и температуры. Чем больше концентрация меди сернокислрой и серной кислоты в исходном растворе, чем меньше температура, тем больше выход кристаллов.

Крупность кристаллического продукта (размер кристаллов) определяется соотношением скоростей процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Чем больше выделяющегося из раствора вещества расходуется

на образование зародышей кристаллов и меньше — на рост уже имеющихся кристаллов, тем ниже средневзвешенный размер кристаллов продукта. Для получения крупнокристаллического продукта необходимо каким-либо способом уменьшить скорость процесса зародышеобразования, а скорость роста кристаллов сохранить неизменной или увеличить.

Наличие свободной серной кислоты в растворе понижает растворимость меди сернокислой. Вследствие этого из кислых растворов выделяется больше кристаллов. Например, при кристаллизации меди сернокислой из раствора, содержащего 60 г/дм^3 серной кислоты, вес выпавших кристаллов в 1,8 раза больше при прочих равных условиях, чем при кристаллизации из нейтрального раствора.

Повышенная кислотность раствора влияет и на величину кристаллов. При содержании серной кислоты в растворе $> 80 \text{ г/дм}^3$ получаются мелкие чешуйчатые кристаллы.

Крупность кристаллов, кроме состава раствора, также зависит от скорости охлаждения и гидродинамического режима. Чем больше концентрация меди сернокислой и серной кислоты, скорость охлаждения, интенсивнее перемешивание, тем больше скорость образования центров кристаллизации превышает скорость роста кристаллов, а в итоге — образуются более мелкие кристаллы. Для получения крупных кристаллов рационально проводить кристаллизацию при повышенной температуре, умеренной кислотности и медленном охлаждении.

Снижение крупности кристаллов меди сернокислой приводит к увеличению содержания в ней мышьяка (табл. 4).

Таблица 4

**Содержание мышьяка в разных фракциях товарных кристаллов
сернокислой меди (II)**

Наименование	Массовая	Содержание As, %
	доля фракции, %	
Фракция (+0,315) мм	88,27	0,0232
Фракция (–0,315) мм	11,73	0,0591

С увеличением интенсивности массообмена сокристаллизация уменьшается, так как скорость образования кристаллов превышает скорость их роста. При понижении температуры замедляется рост кристаллов и снижается растворимость примесей, что загрязняет медь сернокислую.

Таким образом, нахождение оптимальной скорости движения раствора, определяющей желаемое соотношение между производительностью кристаллизатора и требуемыми размерами кристаллов, является одной из важнейших задач рациональной организации процесса массовой кристаллизации. Для различных веществ эти соотношения определяются экспериментально.

Контрольные вопросы

.....

1. Что такое процесс кристаллизации?
2. Способы создания пересыщенных растворов.
3. Основные стадии процесса кристаллизации.
4. Какие факторы влияют на процесс кристаллизации?
5. Какая стадия является определяющей в процессе кристаллизации?
6. Условия образования твердой фазы.
7. Лимитирующая стадия процесса роста кристаллов.
8. Факторы, влияющие на форму и крупность кристаллов.

ГЛАВА VI

Способы удаления влаги

В химических производствах часто приходится удалять влагу из обрабатываемых материалов — главным образом воду из твердых тел. Влага может быть удалена различными способами:

- механическим — путем прессования, отсасывания, фильтрования и центрифугирования. Эти способы применяют для обезвоживания материалов, если не требуется достаточно полное удаление влаги;
- физико-химическим — путем поглощения влаги хлористым кальцием, серной кислотой и другими гигроскопическими веществами. Обезвоживание материалов физико-химическими способами сравнительно дорого и сложно; его применяют главным образом для удаления влаги из газов;
- тепловым — путем испарения, выпаривания и конденсации. Эти способы широко применяют, когда требуется достаточно полное удаление влаги.

В некоторых случаях перед сушкой материалов целесообразно предварительное обезвоживание их механическим или физико-химическим способом. Механическое обезвоживание (отжим, фильтрование, центрифугирование) может широко применяться в тех или иных технологических процессах в зависимости от структуры материала и включать в технологическую схему специальные аппараты — прессы, центрифуги, вакуум-фильтры.

В тех случаях, когда при разделении суспензий недопустимы потери жидкости с осадком или взвешенные твердые частицы весьма плохо оседают, или необходимо выделить твердую фазу в виде осадка с некоторым минимальным содержанием влаги, применяют фильтрацию.

Фильтрация как универсальный метод разделения суспензии находит широкое применение в технике, начиная от самых грубых суспензий и кончая тонкими мутями.

Фильтрование суспензий — процесс их разделения на жидкую и твердую фазы. При этом жидкая фаза проходит сквозь поры фильтровальной перегородки, а твердые частицы задерживаются перегородкой. Таким образом, суспензия разделяется на чистый фильтрат и влажный осадок. Полезным продуктом могут быть как обе фазы, так и одна из них. Фильтрование суспензий

характеризуется скоростью процесса, то есть объемом суспензии, отфильтрованной за единицу времени, а также качеством. Под качеством фильтрации суспензии понимается количество твердых частиц в фильтрате и количество жидкости в осадке после фильтрации, то есть полнота разделения фаз.

Фильтруемая жидкость при движении через слой осадка и фильтрующую перегородку встречает гидравлическое сопротивление, для преодоления которого необходимо создание перепада давления (вакуума под фильтрующей перегородкой или избыточного давления над ней). При постоянном перепаде давления скорость фильтрации падает по мере увеличения толщины слоя осадка и, следовательно, возрастания гидравлического сопротивления. С повышением температуры скорость фильтрации возрастает благодаря понижению вязкости суспензии.

Осадки, получаемые при фильтрации, бывают несжимаемые (их пористость в процессе фильтрации постоянна) и сжимаемые (пористость уменьшается). В случае несжимаемых осадков (например, частиц песка, кристаллов карбоната кальция) поток жидкости через фильтровальную перегородку ламинарен и скорость фильтрации пропорциональна перепаду давления и высоте слоя осадка. В случае сжимаемых осадков (например, гидроокисей металлов) эта зависимость более сложна и индивидуальна для каждой суспензии.

Сжатие осадка приводит к увеличению гидравлического сопротивления и уменьшению скорости фильтрации. В некоторых случаях требуется промывка осадка и (или) его сушка. Промывка осадка осуществляется жидкостью с целью удалить из осадка остатки жидкой фазы суспензии и растворенных в ней веществ. Осуществлять промывку осадка можно непосредственно на фильтре, где он образовался, пропуская через него промывную жидкость. Другой способ промывки осуществляется переносом осадка в отдельный резервуар, где он перемешивается с промывной жидкостью, после чего полученная смесь снова подвергается фильтрации.

Сушка осадка на фильтре осуществляется под давлением (или разрежением) воздухом или другим газом с целью добиться минимальной влажности осадка.

Принцип центрифугирования в промышленности используется уже давно для разделения жидкостей, имеющих различные плотности, или для выделения мелких нерастворимых частиц при помощи различных центрифуг.

Промышленные способы центрифугирования суспензий следует относить к одному из следующих процессов: центрифугальному осветлению; отстойному центрифугированию и центробежной фильтрации.

Центрифугальное осветление — это процесс удаления из жидкости загрязнений (в небольших количествах), осуществляемый в сплошных роторах центрифуг. Этот процесс применяется главным образом при обработке тонких и коллоидных суспензий, поэтому для его осуществления необходимо создание мощного центробежного поля.

Центрифугальное осветление является простейшим процессом центрифугирования. С физической точки зрения его можно рассматривать как свободное движение частиц твердой фазы под действием центробежного поля.

Отстойное (или осадительное) центрифугирование — это процесс разделения суспензий со значительным содержанием твердой фазы, осуществляемый в сплошных роторах центрифуг.

В общем случае отстойное центрифугирование состоит из двух физических процессов: осаждения твердой фазы, протекающего по гидродинамическим законам сопротивления среды движению находящегося в нем тела, и уплотнения осадка, происходящего по законам механики дисперсных систем.

Центробежная фильтрация — это процесс разделения суспензий путем центрифугирования их в дырчатых роторах центрифуг.

С физической точки зрения центробежная фильтрация складывается из следующих процессов: удаления жидкости через дисперсный осадок; уплотнения осадка и удаления из него жидкости.

Центробежная фильтрация наиболее эффективна, когда необходимо получить продукт с наименьшей влажностью или когда требуется промывка осадка.

Все вышеперечисленные способы применения центробежного эффекта требуют создания высокооборотных с высокими прочностными характеристиками машин из-за больших динамических напряжений в ответственных частях, а также специального привода.

Механическое обезвоживание материалов более экономично, чем тепловая сушка, однако оно применимо только для материалов, допускающих деформацию. При этом одно механическое обезвоживание материала в большинстве случаев является недостаточным, т. к. оно обеспечивает только частичное удаление влаги (до 40–60 %). Поэтому часто комбинируют различные способы удаления свободной влаги. В химической промышленности, например, после выпаривания применяют сушку, достоинством которой является возможность получения материала с любой конечной влажностью.

Сушка — это процесс удаления влаги из твердого или пастообразного материала испарением содержащейся в нем жидкости за счет подведенного к материалу тепла. Это термический процесс, требующий значительных затрат тепла.

Цель сушки — улучшение качества материала (снижение его объемной массы, повышение прочности) и в этой связи увеличение возможностей его использования.

Метод сушки выбирают на основе технологических требований к высушиваемому продукту и с учетом технико-экономических показателей.

Сушку материалов можно производить естественным и искусственным путями. Естественная сушка производится за счет тепла наружного воздуха. Это и является основным недостатком естественной сушки в сравнении с искусственной, т. к. появляется зависимость продолжительности процесса

от времени года. При естественной сушке материал высушивается до влажности, близкой к равновесной, соответствующей параметрам окружающего воздуха, которая в большинстве случаев является недостаточной для последующей технологической обработки материалов. Несмотря на кажущуюся простоту и относительную дешевизну, естественная сушка в современных производствах практически не применяется.

Искусственная сушка материалов производится в специальных устройствах — сушилках, в которых сушильный агент, поглотивший пары влаги, отводится искусственным способом: при помощи вентиляторов, инжекторов, вытяжных труб и других устройств.

Механизм сушки влажных материалов определяется в основном формой связи с материалом и способом сушки. Различают химическую, физико-химическую и механическую связи влаги с материалами. Физико-химическая связь, в свою очередь, подразделяется на адсорбционную и осмотическую, к которой также относят и структурную влагу. Механическая связь может быть подразделена на связь в макрокапиллярах и микрокапиллярах.

При сушке удаляется физико-химически и механически связанная влага. Химически связанная влага обычно не удаляется, т. к. это могло бы привести к разрушению материала. Задачей сушки в большинстве случаев является удаление влаги с сохранением всех ценных физико-химических свойств и качеств материала.

Процесс сушки осуществляется за счет тепловой энергии, вырабатываемой в генераторе тепла. Генератором тепла могут служить паровые или газовые калориферы, топки, работающие на твердом, жидком или газообразном топливе, инфракрасные излучатели и генераторы электрического тока. Выбор генератора тепла обычно определяется схемой и методом сушки, физическими свойствами высушиваемого материала и требуемым режимом сушки. При возможности целесообразно использовать тепло отходящих газов или отработанного пара, при этом одновременно утилизируются тепловые отходы.

В технологии наиболее распространены конвективный и контактный методы сушки. При конвективной сушке тепло передается от теплоносителя непосредственно высушиваемому веществу. При контактной сушке тепло передается через обогревательную перегородку, соприкасающуюся с материалом.

Несколько реже применяют радиационную сушку (инфракрасными лучами) и сушку электрическим током (высокой или промышленной частоты). Сублимационная сушка в технологии практически не получила распространение.

Для получения материала необходимого качества особое внимание должно уделяться технологическому режиму сушки, правильному выбору параметров теплоносителя и режиму процесса (выбор оптимальной температуры нагрева материала, его влажности и т. д.). Оптимальный режим сушки,

.....

влияющий на технологические свойства материала, зависит от связи влаги с материалом.

По мере удаления влаги с поверхности материала за счет разности концентрации влаги внутри материала и на его поверхности происходит движение влаги к поверхности путем диффузии. В некоторых случаях имеет место так называемая термодиффузия, когда движение влаги внутри материала происходит за счет уменьшения разности температур на поверхности и внутри материала. При конвективной сушке оба процесса имеют противоположное направление, а при сушке токами высокой частоты — одинаковое.

Сушка — процесс тепломассообменный. Удаление влаги с поверхности тесно связано с продвижением ее изнутри к поверхности. Сушка отличается от выпаривания тем, что выпаривание происходит из всей массы жидкости, при сушке же влага удаляется с поверхности высушиваемого материала. Выпаривание — более интенсивный процесс, чем сушка, однако не все материалы можно подвергать выпариванию. Так, влага из твердых материалов удаляется только тепловой сушкой.

При сушке некоторых материалов до низкой конечной влажности тепло расходуется не только на подогрев материала и испарение влаги из него, но и на преодоление связи влаги с материалом.

Типовые конструкции сушилок следующие: шкафные, камерные, туннельные, шахтные, ленточные, барабанные, вальцевые (контактные), пневматические, распиливающие, с кипящим слоем, вибрационные.

По технологическим признакам сушилки можно классифицировать следующим образом:

- по давлению (атмосферные и вакуумные);
- периодичности процесса (периодического, полунепрерывного и непрерывного действия);
- способу подвода тепла (конвективные, контактные, радиационные и с нагревом материала токами высокой частоты);
- роду сушильного агента (воздушные, газовые и на перегретом или насыщенном паре);
- направлению движения материала и теплоносителя (прямоточные, противоточные и перекрестного тока);
- тепловой схеме (калориферные, с дополнительным внутренним обогревом, с рециркуляцией части отработанного воздуха, со ступенчатым подогревом и комбинированные, например, со ступенчатым подогревом и рециркуляцией);
- способу обслуживания (с ручным обслуживанием и механизированные);
- способу нагрева (с паровыми, огневыми воздухоподогревателями, путем смешения с продуктами сгорания, с электронагревом);
- циркуляции теплоносителя (с естественной, искусственной циркуляцией, однократной и многократной циркуляцией).

Критериями выбора основных типов сушилок являются свойства исходных материалов (консистенция, влажность, гранулометрический состав, токсичность, пожаро- и взрывоопасность и т. д.), требования, предъявляемые к конечному продукту (физико-химические и механические свойства), вопросы технологии, стоимостные показатели.

Наиболее широкое распространение в промышленности получили сушилки, в которых ведется термическая сушка осадка. Эти сушилки отличаются высокой производительностью, позволяют в несколько раз снизить массу и объем осадка и получить сухой сыпучий продукт. В качестве сушильного агента в них используют воздух и дымовые газы.

Барабанные сушилки широко используются для сушки сыпучих, мелкокусковых и зернистых материалов. В таких сушилках тепло передается от сушильного агента непосредственно высушиваемому материалу внутри сушильного барабана, т. е. в барабанных сушилках применяют конвективный способ передачи тепла.

Существуют также конструкции барабанных сушилок, в которых тепло передается через обогреваемую стенку. Барабанные сушилки не следует отождествлять с другими типами сушилок, например трубчатыми и шнековыми.

Основными недостатками барабанных сушилок являются их громоздкость и большая металлоемкость, высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Барабанные сушилки применяются и за рубежом. Например, на станции Лонг-Бич (Англия) барабанная сушилка установлена для окончательной сушки осадка после вакуум-фильтров. Барабан этой сушилки имеет длину 9,3 м и диаметр 1,87 м. Температура газов на входе в сушилку 811 К, на выходе — 461 К.

Поступающий осадок имеет влажность 70 %, а подсушенный — 40 %. Сухой осадок измельчается в дробилке и продается как удобрение, что окупает 60 % расходов по станции.

В последнее время широко применяются сушилки со взвешенным слоем. В зависимости от гидродинамического режима сушки различают аппараты с кипящим слоем.

Сушилки с кипящим слоем относятся к сушилкам конвективного типа и широко применяются для сушки зернистых, сыпучих, а в ряде случаев и пастообразных материалов.

Продолжительность сушки материала в кипящем слое резко сокращается. На рис. 27 представлена сушилка с кипящим слоем.

При подаче воздуха через слой зернистого материала снизу последний фильтруется. С повышением скорости газа увеличивается давление на частицы и при достижении критической скорости (скорость псевдооживления) частицы поднимаются и хаотически циркулируют в слое. При этом перепад давлений в слое практически становится постоянным. С дальнейшим ростом скорости газа частицы выносятся из слоя частиц (пневмотранспорт).

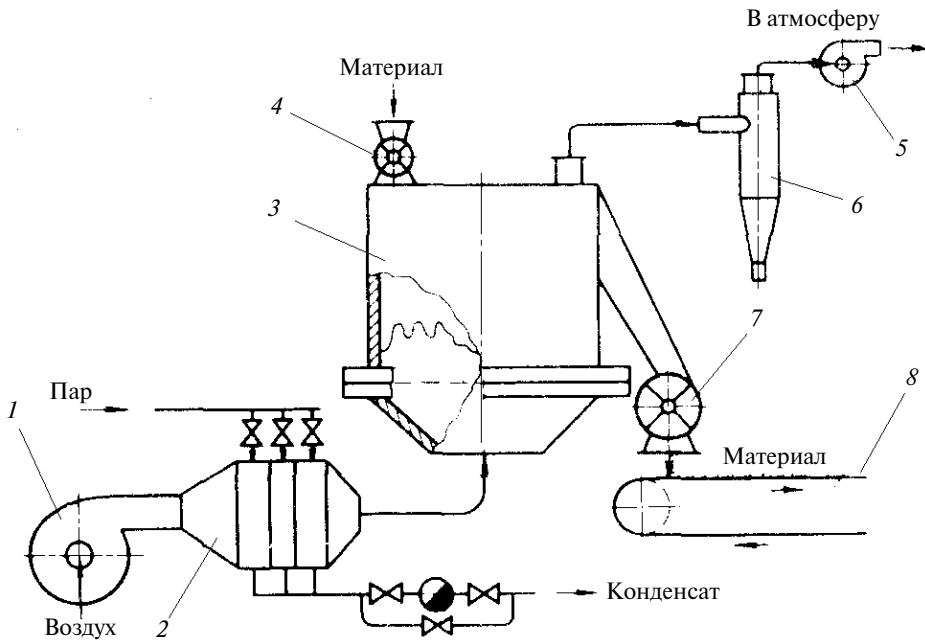


Рис. 27. Схема однокамерной сушилки с кипящим слоем:

1 — воздуходувка; 2 — топка; 3 — сушилка; 4 — загрузочное устройство; 5 — дымосос;
6 — циклон; 7 — затвор; 8 — конвейер

В состоянии псевдооживления частицы твердого материала интенсивно перемешиваются в слое, в результате чего увеличивается площадь поверхности контакта фаз, а температуры и концентрации во всем объеме выравниваются. Скорость процессов при этом резко возрастает. Таким образом, использование кипящего слоя для сушки материалов позволяет добиться ее равномерности при высокой интенсивности процесса.

Возможность регулирования температуры и времени пребывания материала в сушилке до некоторой степени компенсирует недостаток, связанный с повышенными расходами электроэнергии для создания давления воздуха 0,003–0,005 кПа.

В сушилках с кипящим слоем обычно сушат продукт с размерами зерен от 0,1 до 5 мм. Как правило, эти сушилки отличаются высокой надежностью. Они могут работать как холодильники для продуктов в потоке холодного воздуха. Сушилки с кипящим слоем по технологическому назначению делятся на периодические, полунепрерывные и непрерывные.

По сравнению с другими типами сушилок и особенно барабанными сушилки с кипящим слоем обладают рядом преимуществ: отсутствием движущихся частей, простотой конструкции, возможностью полной автоматизации процесса. Вследствие большой турбулентности фонтанирующего слоя

происходит интенсивный тепло- и массообмен между твердыми частицами и газом. Интенсивное перемешивание частиц в слое приводит к быстрому выравниванию температур по всему объему сушилки. Это устраняет возможность перегрева высушиваемого материала даже при использовании высокотемпературного теплоносителя и приводит к значительному снижению расхода топочных газов и увеличению коэффициента полезного действия сушилки.

Наибольшее распространение получили сушилки непрерывного действия. Сушилки периодического действия используются в основном для мелких производств.

Контрольные вопросы

1. Способы удаления влаги из обрабатываемых материалов.
2. Что такое фильтрование суспензий?
3. Характеристика осадков, получаемых при фильтрации.
4. Виды центрифугирования.
5. В чем эффективность центробежной фильтрации?
6. Что такое сушка материалов?
7. Способы сушки материалов.
8. Классификация сушилок.
9. Преимущества и недостатки барабанных сушилок.
10. Принцип работы барабанных сушилок.

ГЛАВА VII

Получение солей сульфата никеля (II)

Извлечение никеля в виде товарного продукта является завершением цикла электролитного производства. Конечный раствор технологии получения сернокислой меди содержит 50–60 г/дм³ Cu, 70–80 г/дм³ Ni, 40–50 г/дм³ H₂SO₄, 25–30 г/дм³ As, до 10 г/дм³ Sb. Получение солей никеля сернокислого из раствора такого состава осложнено неблагоприятным соотношением Cu : Ni : H₂SO₄, повышенным содержанием мышьяка и высокими требованиями к качеству товарного продукта.

В этих условиях наиболее приемлем способ, состоящий из операций электроэкстракции меди из конечного раствора технологии получения сернокислой меди, получения некондиционных кристаллов никеля сернокислого, очистки от примесей (Fe⁺², Zn⁺², Cu⁺²) растворов, полученных при их растворении, и получения товарных кристаллов никеля сернокислого в процессе выпарки-кристаллизации.

Для проведения процесса электроэкстракции меди в каждую систему циркуляции включаются ванны, в которых взамен медных анодов завешены Pb-Sb аноды. На аноде происходит выделение кислорода, на катоде — разряд ионов меди. Раствор обедняется медью и обогащается кислотой.

Для поддержания постоянства состава раствора в ванну непрерывно подается свежая порция исходного раствора в количестве, компенсирующем убыль металла за счет осаждения.

Процесс электроэкстракции применяют, как правило, для извлечения металла из более грязных растворов, чем при рафинировании. Это вызывает обратное растворение осадка и как следствие — пониженный выход по току и по энергии.

Электролиз раствора с нерастворимыми анодами связан с дополнительным расходом электроэнергии, т. к. напряжение при электролизе со свинцовыми анодами повышается до трех вольт, что на 1 т меди составит расход энергии 2500–3000 кВт/час.

В процессе электроэкстракции на электродах выделяются газы, вызывающие поляризацию с обратной ЭДС, на преодоление которой затрачивается дополнительная электроэнергия.

Поэтому расход энергии на осаждение меди при электроэкстракции в 10 раз выше, чем при ее электрорафинировании.

Замкнутый цикл получения кондиционного никеля сернокислого приводит к накоплению примесей (медь, цинк, железо, кальций, магний, натрий, азот) в технологических растворах, что в дальнейшем влияет на качество получаемых кристаллов.

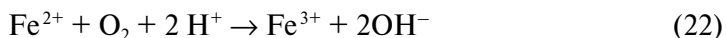
Использование на стадии очистки раствора от растворения некондиционных кристаллов сульфата никеля соды или сепарированного мела приводит к большим потерям (до 30 %) никеля с кеком в виде нерастворимых солей никеля.

Использование в качестве реагента меловой пасты позволяет на 18 % снизить выход кека и на 4 % потери никеля с ним.

При очистке раствора от примесей (Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}) с использованием сепарированного мела сначала идет реакция нейтрализации серной кислоты:



Затем проходит реакция окисления железа кислородом воздуха с образованием гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

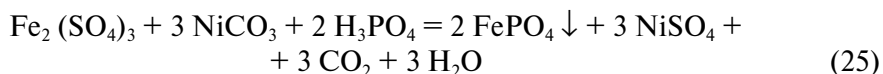
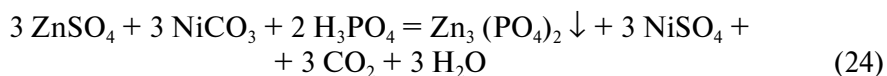
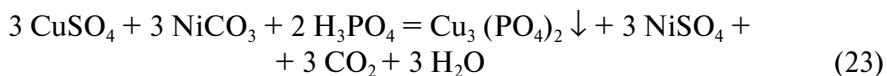


Далее проходит очистка раствора от меди и цинка с образованием мало-растворимых солей цинка и меди.

Одним из путей повышения качества никеля сернокислого и снижения потерь никеля является использование карбоната никеля и фосфорной кислоты вместо сепарированного мела на операции очистки никелевых растворов от меди, железа и цинка.

При этом первоначально идет процесс окисления железа Fe^{2+} до Fe^{3+} при подаче сжатого воздуха или пироксида водорода (H_2O_2).

Очистка раствора от меди, железа и цинка основана на образовании нерастворимых фосфатов при взаимодействии с фосфорной кислотой при нейтрализации карбонатом никеля до $\text{pH} = 5$ по реакциям:

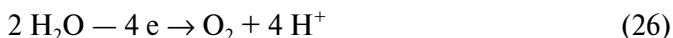


7.1. Теория процесса электролиза с малорастворимыми анодами

При работе с нерастворимыми анодами в кислых растворах на границах раздела электрод-электролит протекают процессы восстановления ионов на катоде и окисления на аноде.

При электроэкстракции основным анодным процессом является разряд анионов, сам анод не растворяется, а является лишь передатчиком электронов.

На аноде идет реакция с выделением кислорода:



Выделившийся кислород в первые моменты работы анода окисляет свинец и покрывает его поверхность окисной пленкой, препятствующей дальнейшей коррозии свинца, а затем выделяется с анода в атмосферу в виде пузырьков.

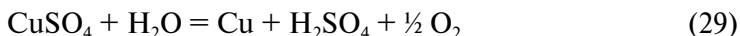
На катоде протекает процесс разряда ионов меди:



Ионы водорода H^+ накапливаются в растворе и вместе с высвобождающимися ионами SO_4^{-2} образуют серную кислоту, повышая ее концентрацию в растворе:



Таким образом, при электролизе с малорастворимыми анодами электрический ток разлагает сульфат меди. На катоде выделяется медь и образуется серная кислота, на аноде выделяется кислород. Эти процессы выражаются суммарной реакцией:



При осаждении на катоде одного грамма меди в растворе образуется 1,55 г/дм³ серной кислоты.

Процесс катодного восстановления металлов можно разбить на три последовательные стадии:

1 — миграция ионов из массы раствора к внешней границе диффузионного слоя под действием электрического поля;

2 — переход ионов через двойной электрический слой (ДЭС) под действием потенциала разряда;

3 — адсорбция ионов на катоде и внедрение их в кристаллическую решетку катодного осадка.

Как известно, скорость процесса определяется наиболее замедленной стадией.

При погружении металла в раствор собственных ионов протекают реакции ионизации атомов металла:



и нейтрализации ионов металла:



В зависимости от природы металла и концентрации его в растворе эти реакции вначале будут протекать с различными скоростями, что приведет к заряджению поверхности металла. Если скорость реакции разряда будет больше, то поверхность будет заряжаться положительно. При увеличении заряда поверхности будет, соответственно, происходить торможение одной и ускорение другой реакции. И, наконец, через некоторое время между металлом и раствором установится равновесие, т.е. скорости обеих реакций сравняются. Этому равновесию будет отвечать вполне определенный заряд поверхности металла и определенный потенциал электрода относительно раствора, который называется равновесным потенциалом.

Сдвиг потенциала в отрицательную сторону при наложении тока приводит к увеличению скорости разряда и уменьшению скорости реакции ионизации и тем самым — к увеличению скорости катодного выделения металла. Чтобы на электроде протекал процесс разряда (нейтрализации) катионов, нужно сдвинуть потенциал в более электроотрицательную сторону.

Величина, равная разности между потенциалом работающего электрода и равновесным потенциалом этого же электродного процесса (показывающая насколько должен быть удален потенциал электрода от равновесного значения для обеспечения скорости катодного выделения металла), называется перенапряжением (поляризацией).

Поляризация, вызываемая замедленностью реакции разряда и ионизации, оказывает значительное влияние на катодный и анодный процессы. Однако для некоторых металлов, таких как медь, кадмий, олово, серебро, ртуть, катодный процесс идет при значительных скоростях уже при сравнительно небольших отклонениях потенциала в отрицательную сторону от равновесного значения. Но и в этом случае, проводя продолжительный электролиз при больших плотностях тока, будет наблюдаться значительная поляризация, но она будет иметь уже другую природу, связанную с замедленным поступлением к катоду ионов из глубины раствора.

При электролизе за счет разряда катионов концентрация их у катода будет уменьшаться. Эта убыль катионов будет возмещаться переносом их то-

ком, но поскольку числа переноса катионов меньше единицы, то поступление катионов к катоду будет меньше чем убыль у катода в результате разряда. Поэтому у катода концентрация катионов будет меньше, чем в глубине раствора, причем тем меньше, чем больше плотность тока. С дальнейшим увеличением плотности тока наступит такой момент, когда концентрация ионов у поверхности катода станет равной нулю.

В этом случае дальнейшее увеличение поляризации не приведет к росту плотности тока и, следовательно, увеличению скорости процесса. Такая плотность тока называется предельной плотностью тока.

Величина предельной плотности тока зависит от концентрации ионов в растворе, а также от температуры и перемешивания раствора. Кроме химической и концентрационной поляризации на скорость катодного процесса в некоторых случаях может сказываться и замедленное протекание третьей стадии — образования кристаллических зародышей из разрядившихся атомов металла.

Содержание примеси в катодном осадке в том случае, когда она разряжается на предельном токе, будет уменьшаться:

- при снижении ее концентрации в электролите;
- уменьшении скорости диффузии;
- увеличении плотности тока и выхода по току основного металла.

В отдельных случаях загрязнение осадка примесями приводит к снижению выхода по току основного металла. Это имеет место тогда, когда перенапряжение выделения водорода на металле очень высокое, а на примеси — очень низкое.

Снижение расхода энергии является важной задачей, способствующей удешевлению продукции, снижению себестоимости. Во многих случаях увеличение производительности, улучшение условий труда и сокращение капитальных затрат оказывается экономически целесообразным даже при некотором увеличении расхода электроэнергии.

Пассивность анода имеет отрицательное значение при электролитическом рафинировании металлов, а также в гальванотехнике. Однако она необходима в случае электролитического выделения металлов из раствора, когда анод должен быть нерастворимым.

Пассивность объясняется наличием на поверхности металла кислорода. В зависимости от толщины и свойства окисной пленки обычно пассивность подразделяют на химическую (тонкие, невидимые окисные пленки) и механическую, когда имеют дело с более толстым слоем окисной пленки.

Анодная пассивация возможна в том случае, когда внешний ток поляризации больше критической плотности тока металла, который в свою очередь зависит от многих факторов, включая свойство металла. Таким образом, величина критической плотности тока является основной характеристикой способности металла к пассивации (если же пассивация наступает под дей-

ствием окислителей, то решающим фактором является критическая концентрация окислителя).

В настоящее время имеются два представления о механизме пассивации:

- одно объясняет торможение процесса растворения металла образованием на его поверхности фазовой окисной пленки, защищающей металл от взаимодействия с электролитом;
- другое — образованием на металлической поверхности адсорбированных слоев кислорода и его соединений.

Пассивация анода зависит от многих факторов:

- плотности тока (чем больше плотность тока, тем быстрее наступит пассивация);
- температуры (чем больше температура, тем больше скорость отвода ионов от анода — депассивация);
- кислотности раствора и т. д.

Однако эти факторы влияют не одинаково на различные аноды.

При электролизе сернокислых растворов применяют свинцовые аноды и аноды из его сплавов.

Свинец, являющийся наиболее подходящим материалом для изготовления нерастворимых анодов, все же имеет недостаточную стойкость при электролизе сернокислых растворов. В условиях процесса электролиза меди за 0,5 года срока службы свинцовые аноды теряют до 50 % от своего первоначального веса. Это отрицательно сказывается на чистоте получаемого металла, а также ведет к повышенному расходу свинца на изготовление анодов. Поэтому подбору и условиям работы анодов уделяется больше внимания.

В процессе эксплуатации свинцовые аноды постепенно разрушаются вследствие анодного окисления свинца:

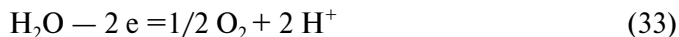


В сернокислом электролите данная реакция на аноде не может протекать беспрепятственно из-за очень низкой растворимости сульфата свинца. Известно, что по истечении некоторого времени электролиза поверхность нового свинцового анода покрывается защитной пленкой двуокиси свинца — PbO_2 .

Механизм образования пленки двуокиси свинца можно объяснить следующим образом: при наложении тока прианодный слой электролита быстро становится пересыщенным по свинцу, который выкристаллизовывается из раствора в виде сернокислой соли, покрывающей участки поверхности анода плохо проводящей солевой пленкой. В результате этого общая действующая поверхность анода уменьшается и, следовательно, повышается плотность тока и анодный потенциал. На участках анода, которые к этому времени остались еще в активном состоянии, потенциал достигает величи-

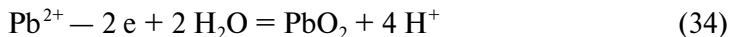
ны потенциала процесса окисления ионов Pb^{2+} до Pb^{4+} и образования двуокиси свинца.

На пленке PbO_2 , обладающей высокой электронной проводимостью, начинается разряд H_2O с образованием кислорода по реакции:



Выделение кислорода на PbO_2 протекает при значительном перенапряжении, поэтому создаются условия для активации тех участков анода, которые были покрыты солевой пленкой PbSO_4 .

На этих участках вследствие высокого анодного потенциала по реакции образуется двуокись свинца:



Таким образом, вся поверхность свинцового анода оказывается покрытой пленкой PbO_2 . Эта пленка в процессе эксплуатации анода постепенно разрушается, причиной чего является разрушающее действие пузырьков кислорода. Это ведет к обнажению свинца в отдельных участках, на которых вновь образуется PbO_2 . В результате материал анода постепенно расходуется.

Для увеличения стойкости свинцовых анодов вводятся легирующие добавки.

На большинстве заводов применяются литые аноды из сплава свинца и сурьмы (3–8 % сурьмы), их толщина около 1 см. Сурьма придает аноду большую прочность и препятствует коррозии свинца. Аноды делают сплошными или решетчатыми, в последнем случае уменьшается расход материала и улучшается циркуляция, однако при этом возрастает анодная плотность тока и увеличивается расход электроэнергии. Расход анодов при электролизе составляет 0,4–1,0 % от веса катодной меди. Срок службы $\text{Pb} - \text{Sb}$ анодов составляет не более 1,2–1,5 лет.

Свинцово-кальциево-оловянные аноды (Ca 0,06–0,09 %, Sn 1,3–1,5 %), обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками. Кальций придает аноду механическую прочность и препятствует его деформации, а добавление олова снижает скорость коррозии и улучшает проводимость анода. Это способствует увеличению срока службы $\text{Pb} - \text{Ca} - \text{Sn}$ анодов до 2,5–3,8 лет.

На некоторых заводах в растворах присутствуют ионы хлора и азотнокислые соли. В этом случае $\text{Pb} - \text{Sb}$ аноды сильно разрушаются. Поэтому там применяли литые аноды из сплава CuSiFeSi_2 . Кремнистые сплавы в среднем дают потерю до 1–3 кг на 1 тонну полученной меди.

Лучшей добавкой в свинцовые аноды является серебро, которое вводят в количестве 1 %. Очень стойкими анодами являются аноды, изготовленные из двуокиси свинца. Перспективны аноды из двуокиси марганца. В качестве

нерастворимых анодов также применяют графит (уголь), обладающий электронной проводимостью, и платину.

Катодами служат медные листы, полученные в ваннах с растворимыми анодами. Срок пребывания катодов в процессе электролиза составляет 5–10 дней. Это зависит от применяемой плотности тока и концентрации меди в растворе. На продолжительность наращивания влияет, безусловно, состояние поверхности катодов.

На качество катодной меди влияет состав электролита и его электропроводность. Качество катодов заметно ухудшается (образование шишек, бугорков), при повышенном содержании в растворе примесей. Для нормального питания ионами меди прикатодного слоя при технических плотностях тока концентрация меди должна быть сравнительно высокой и постоянной (наличие циркуляции). Однако растворимость сернокислой меди в водном растворе, содержащем серную кислоту и другие сернокислые соли низкая, и концентрация меди оказывает неблагоприятное влияние на электропроводность. Кроме серной кислоты и меди, в растворе присутствуют еще сульфаты никеля, железа и цинка, понижающие растворимость медного купороса. Кроме того, даже при наличии циркуляции прианодный слой всегда богаче медью, чем раствор в средних частях ванны, поэтому применение высокой концентрации меди при высокой концентрации серной кислоты и сульфатов других металлов может вызвать солевую пассивность анодов.

На показатели процесса обезмеживания влияют присутствующие в растворе примеси (никель, мышьяк, серная кислота).

Никель относится к элементам с более электроотрицательным потенциалом, чем медь, и поэтому он накапливается в растворе в виде сульфата никеля и на катоде не осаждается. Очень незначительное присутствие никеля в катодном осадке объясняется включением электролита в поры и межкристаллические пустоты или из-за плохой отмывки катодов от электролита.

Сульфат никеля снижает растворимость сульфата меди, увеличивает омическое сопротивление электролита, приводит к увеличению расхода электроэнергии.

Мышьяк относится к наиболее вредным примесям. Потенциал мышьяка близок к потенциалу меди. Он хорошо растворяется и при значительном накоплении в электролите может осаждаться на катоде и выделяться в виде мышьяковистого водорода в атмосферу участка.

Остальные примеси (цинк, железо, магний, кальций, сурьма) остаются в электролите в виде сульфатов.

7.2. Практика проведения процесса электроэкстракции меди

Электроэкстракцию меди ведут в электролизных ваннах, изготовленных из железобетона с футеровкой из ролного свинца, винипласта.

Размеры ванн колеблются в широких пределах, обычно ширина ванн до 1,2 м, глубина — 1,5 м. Длина ванн зависит от числа электродов, расстояние между центрами анодов — 90–100 мм, число анодов до 150–200, таким образом, длина ванны до 20 метров. Ванны для электролиза сооружают на большие силы тока. Система включения ванн многокаскадная с параллельно-последовательным включением (мультиплъ) — все одноименные электроды включаются параллельно, а ванны — последовательно.

Простейшая из систем состоит в последовательном включении сдвоенных ванн, разделенных промежуточной стенкой. По бортам сдвоенных ванн лежат головные токоведущие шины. К положительной шине подключены аноды, к отрицательной — катоды. На средних, разделительных, стенках уложена промежуточная шина небольшого сечения, последовательно включающая аноды и катоды обеих ванн.

Эта система включения ванн удобна, так как каждая ячейка ванны доступна для обслуживания, но в отношении использования площади цеха, расхода меди на ошиновку — неэкономична.

Наиболее распространенной в нашей стране схемой является схема с использованием промежуточных шин, при этом ванны собирают в блоки. Большее число ванн в блоке и серии выгодно, так как уменьшаются расход меди на ошиновку, а также площадь цеха. Однако при большом числе ванн в серии понижается коэффициент машинного времени.

Блоки собирают либо из отдельных ванн, либо отливают их целиком. При применении блоков, составленных из отдельных ванн, последние располагают плотно одну к другой на железобетонных балках, установленных на столбах. Ванны устанавливают на изоляторах. Изоляторами служат плитки размером 20×20×2,5 см из стекла, дибаза, фарфора, текстолита.

Электролизная ванна снабжена карманом из винипласта, приваренным к футеровке. В этот карман вводят раствор через шланг распределительной трубы. Для слива раствора в торцевой стенке сделан вырез, в который вставлен сливной лоточек, соединенный с патрубком; последний же соединен со сливной трубой. Трубы для питания ванн раствором изготавливают из винипласта или фаолита.

Для питания ванн электролитом применяют три схемы питания:

- каскадную — электролит перетекает из одной ванны в другую само-теком благодаря ступенчатому расположению ванн;
- независимого питания электролизеров от генеральных трубопроводов;

- прямоточную систему циркуляции электролита — движение электролита осуществляется вдоль поверхности электродов, что обеспечивает значительный обмен электролита.

При электролизе с нерастворимыми анодами скорость циркуляции очень высокая, что объясняется сравнительно низким содержанием меди в растворе. Большая скорость циркуляции приводит к тому, что при однокаскадной системе электролит не успевает обезжелезиваться. Для извлечения меди до необходимой концентрации применяют многокаскадную систему циркуляции и вытянутые по длине ванны. Многокаскадная система затрудняет обслуживание, так как при этом состав электролита в каждой ванне различный. Причем в наиболее тяжелых условиях работы находятся последние ванны в каскаде, где концентрация меди наиболее низкая — 10–12 г/л.

Температурный режим ванн специально не регулируется. Обычно температура электролита в ваннах на 5–10 °С выше температуры окружающей среды. Катодная плотность тока поддерживается в пределах 80–150 А/м², в некоторых случаях — выше.

Катодный выход меди по току низкий и колеблется в пределах от 60 до 90 % и в первую очередь зависит от содержания в электролите железа.

Обслуживание электролиза мало чем отличается от обслуживания процесса электрорафинирования. Загрузка катодных основ и выгрузка катодов производятся аналогично процессу рафинирования. В процессе электролиза на анодах выделяется кислород, пузырьки которого увлекают мельчайшие брызги раствора. Поэтому в цехе образуется туман, раздражающий дыхательные пути и слизистые оболочки. Для борьбы с серноокислотным туманом зеркало ванн покрывается слоем масла или мыльного корня, который образует пену на поверхности раствора и значительно улучшает условия труда рабочих.

В современных производствах с целью минимизации образования аэрозолей, содержащих медь, никель, серную кислоту, при газовой выделении в процессе регенерации в раствор добавляют раствор алкилсульфоната.

7.3. Теория процесса химического осаждения

.....

Осаждение — выделение в виде твердого осадка из раствора одного или нескольких компонентов. Для этого создают условия, когда система из исходного устойчивого состояния переходит в неустойчивое и в ней происходит образование твердой фазы.

Осаждение твердой фазы из растворов можно добиться различными способами: понижением температуры насыщенного раствора, удалением растворителя (выпаривание), изменением кислотности среды, состава растворителя. Широко применяют для осаждения различные химические реагенты — оса-

дители, взаимодействующие с выделяемыми элементами с образованием малорастворимых соединений, которые выпадают в осадок.

Работа образования зародышей кристаллов в гомогенной системе довольно велика, и формирование твердой фазы облегчается на готовой поверхности твердых частиц. Поэтому для ускорения осаждения в пересыщенный раствор часто вводят затравку — высокодисперсные твердые частицы осаждаемого или другого вещества. Особенно эффективно использование затравок в вязких растворах. Образование осадка может сопровождаться соосаждением — частичным захватом какого-либо компонента раствора.

После осаждения из водных растворов образующемуся высокодисперсному осадку перед отделением часто дают возможность «созреть», т. е. выдерживают осадок в том же (маточном) растворе, иногда при нагревании. При этом в результате так называемого «оствальдова созревания», обусловленного различием в растворимости мелких и крупных частиц, агрегации и др. процессов, происходит укрупнение частиц осадка, удаляются соосажденные примеси, улучшается фильтруемость.

Свойства образующихся осадков удается изменять в широких пределах благодаря введению в раствор различных добавок (ПАВ и др.), изменению температуры или скорости перемешивания и др. факторам.

Необходимым условием осаждения является существование разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, т. е. седиментационная неустойчивость (для грубодисперсных систем). Для высокодисперсных систем разработан критерий седиментации, который определяется главным образом энтропией, а также температурой и др. факторами. Установлено, что энтропия выше при протекании осаждения в потоке, а не в неподвижной жидкости. Если критерий седиментации меньше критической величины, осаждения не происходит и устанавливается седиментационное равновесие, при котором дисперсные частицы распределяются по высоте слоя по определенному закону. При осаждении концентрируемой суспензий крупные частицы при падении увлекают за собой более мелкие, что ведет к укрупнению частиц осадка.

Вид образующегося осадка определяется физическими характеристиками дисперсной системы и условиями осаждения. В случае грубодисперсных систем осадок получается плотным. Рыхлые гелеобразные осадки образуются при осаждении полидисперсных суспензий тонко измельченных лиофильных веществ. «Консолидация» осадков в ряде случаев связана с прекращением броуновского движения частиц дисперсной фазы, что сопровождается образованием пространственной структуры осадка с участием дисперсионной среды и изменением энтропии. При этом большую роль играет форма частиц.

Одним из простейших методов разделения веществ является перевод примеси (или основного вещества) в осадок. Это может быть достигнуто, если при действии подходящего реагента удаляемый компонент смеси образует

малорастворимое соединение. Такой процесс химического взаимодействия называют процессом химического осаждения.

Значительно чаще приходится иметь дело с такими комбинациями ионов, каждый из которых может реагировать с реактивом — осадителем, давая малорастворимые вещества. В этом случае необходимо использовать различие в произведениях растворимости (ПР), создавая условия, в которых электролиты, имеющие наибольшую растворимость (наибольшее значение ПР), остаются в растворе.

Растворимость веществ существенно зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления. Причины различной растворимости веществ до конца не выяснены, хотя их связывают с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества.

Все осадки по их химическим свойствам делятся на две группы:

- 1-я группа — осадки, имеющие постоянный состав;
- 2-я группа — осадки, имеющие переменный состав.

К первой группе, например, относятся осадки карбоната кальция, сульфата бария, гидроксида магния. Ко второй группе — осадки основного карбоната никеля и др.

При образовании осадков, имеющих постоянный состав, протекает одна химическая реакция. Иначе происходит образование осадков, имеющих переменный состав. Процесс их образования осложнен тем, что, кроме основной реакции образования осадка, одновременно протекают так называемые вторичные химические реакции, одна или несколько, которые непрерывно, пока они идут, изменяют состав осадка.

Осадки, имеющие постоянный состав, стареют так, как описано выше. Осадки, имеющие переменный состав, стареют аномально (необычно). Причиной аномального старения являются также вторичные химические реакции. В зависимости от характера вторичных реакций осадок с переменным составом при старении может улучшить или ухудшить свои физические свойства.

7.4. Вывод примесей из технологии получения никеля сернокислого

Замкнутый цикл производства никеля сернокислого способствует накоплению в технологических растворах таких примесей, как кальций, магний, калий, натрий и азот, что в дальнейшем приводит к снижению качества товарных солей никеля сернокислого по сумме щелочных и щелочноземельных металлов.

Для вывода кальция и магния из технологии получения солей никеля сернокислого известны способы их осаждения с использованием фторсодер-

жащих реагентов — фтористоводородной кислоты (HF) и фторида никеля (NiF_2) при температуре $60\text{--}65^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 4,5\text{--}5,5$.

Образование нерастворимого соединения — фторидов кальция и магния — происходит при взаимодействии сульфатов кальция и магния с фторсодержащим реагентом по реакциям:



Для нейтрализации серной кислоты используют сепарированный мел



Зависимость степени очистки раствора от магния от кратности вводимой кислоты (от стехиометрии на сумму Ca и Mg) приведена на рис. 28.

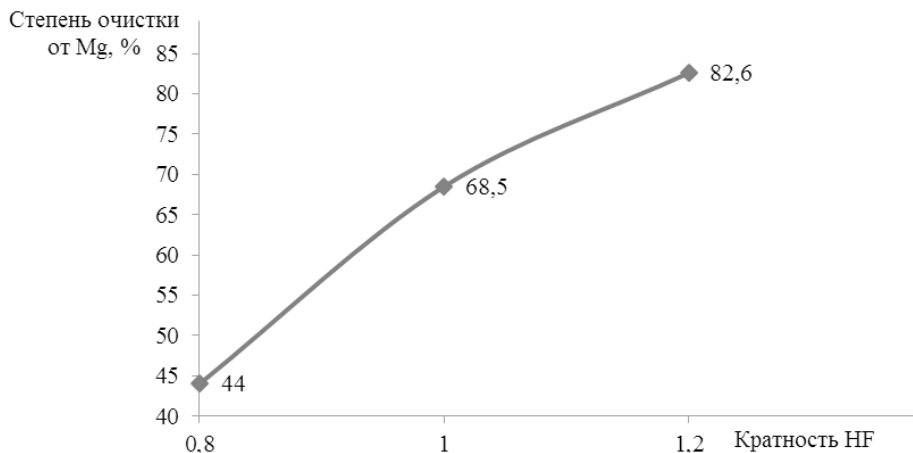


Рис. 28. Зависимость степени очистки раствора от магния от кратности вводимой кислоты (от стехиометрии на сумму Ca и Mg)

Очистка от кальция и магния составляет до 90%. Отрицательным моментом являются потери никеля до 20% с образующимся осадком, а также обогащение растворов фтор-ионом, что вызывает необходимость либо футеровки используемого оборудования, либо использования оборудования, изготовленного из коррозионностойкого материала.

Известен экстракционный способ очистки никелевых серноокислых растворов от магния и кальция с использованием в качестве реагента азотной кислоты. Однако использование азотной кислоты может привести к появлению азота в кондиционных солях никеля серноокислого, содержание которого регламентируется ГОСТ 4465.

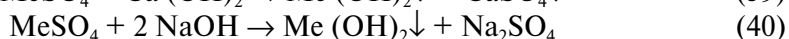
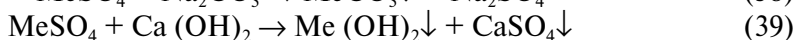
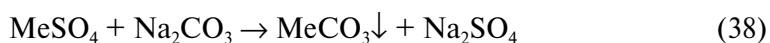
Все эти технологии позволяют проводить очистку растворов от кальция и магния, но не решают вопроса комплексной очистки от других примесей (азот, калий, натрий).

В связи с этим наибольшее предпочтение имеет способ очистки никелевых сернокислых растворов с получением солей никеля (гидрата закиси никеля, карбоната никеля) с последующим их растворением и возвратом никеля в технологический цикл.

В качестве реагентов можно использовать растворы гидроокиси натрия, карбоната натрия либо гидроокиси кальция.

Процесс осаждения никеля основан на образовании нерастворимых в щелочной среде соединений: гидроокиси никеля ($ПР = 2 \cdot 10^{-15}$) и карбоната никеля ($ПР = 1,3 \cdot 10^{-7}$).

Осаждение никеля щелочными реагентами проходит по реакциям:



Наряду с никелем в осадок также переходят кальций и магний.

Полнота осаждения элементов зависит от величины рН, которая составляет

- $\text{Ni}(\text{OH})_2 = 6,6-9,5$;
- $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 9,4-12,4$.

Зависимость степени перехода никеля и магния в никелевые соли от величины рН осаждения с использованием различных щелочных реагентов приведена на рис. 29.

Было установлено, что независимо от вида реагента:

- повышение температуры от 323–328 К до 368–370 К не влияет на извлечение никеля в осадок, однако увеличивает переход в осадок кальция на ~ 6 % и на 15 % магния;
- при повышении величины рН среды с 7,0 до 8,0 увеличивается переход магния в осадок в среднем на 25–40 %.

При использовании карбоната натрия потери никеля с осадком составляют не более 10 %, а при использовании гидроксидов кальция или натрия потери никеля возрастают до 54–57 %.

Образующиеся осадки отличаются по структуре, что отражается на показателях процесса фильтрации. Скорости фильтрации пульпы после осаждения с использованием гидроксида кальция и карбоната натрия сопоставимы между собой и составляют 0,2–0,5 м³/м²·ч, а с использованием гидроксида натрия — на порядок ниже.

Принимая во внимание полученные данные и стоимость реагентов, наиболее рационально использование в качестве реагента карбоната натрия.

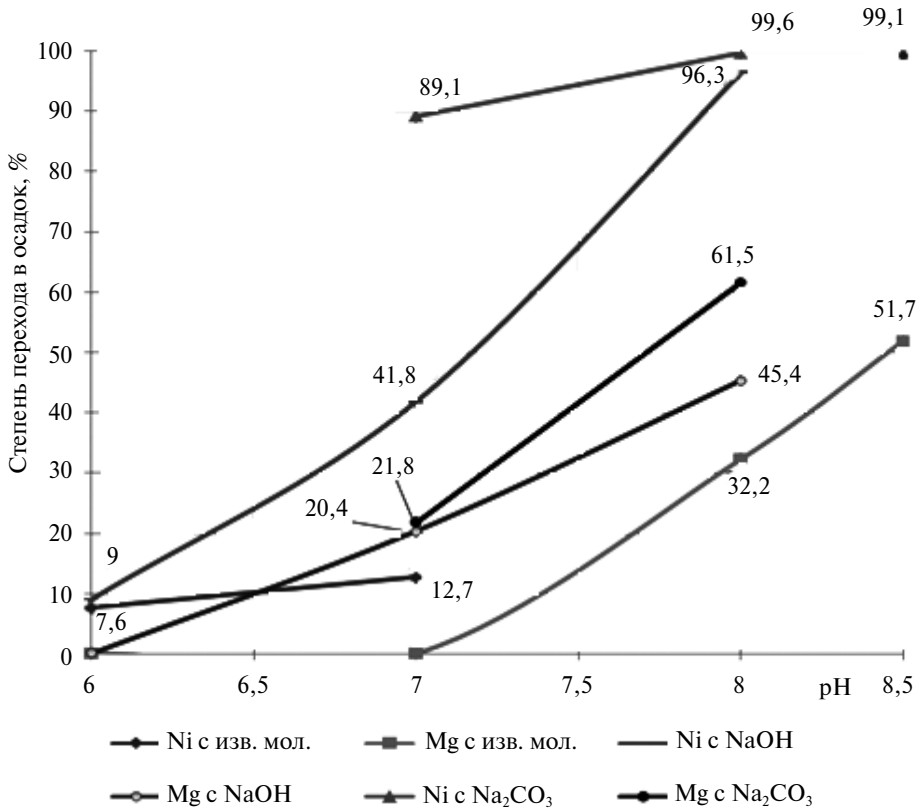
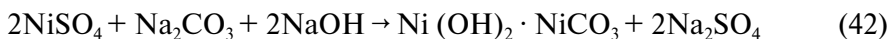


Рис. 29. Зависимость степени перехода никеля и магния в никелевые соли от величины pH осаждения с использованием различных щелочных реагентов

Растворение карбоната натрия в воде протекает по реакции



Ввиду того, что процесс обратим, в растворе одновременно присутствуют Na_2CO_3 , NaOH и NaHCO_3 в виде ионов. При смешивании растворов сернокислого никеля с раствором карбоната натрия соль никеля может взаимодействовать с соединениями, находящимися в содовом растворе. В первую очередь она будет взаимодействовать с карбонатом натрия и гидроксидом натрия с образованием осадка основного карбоната никеля:



Бикарбонат натрия не участвует в образовании осадка и накапливается в маточном растворе, если его pH меньше 8,6 при 20 °С.

Свежеобразованный осадок основного карбоната никеля в процессе осаждения и на последующих операциях технологического процесса (фильтрация, промывка водой) постепенно меняет свои физические свойства, т. е. под воздействием вторичных химических реакций осадок стареет. Этот особый вид старения, отличающийся от обычного старения, называется химическим старением или хеомстарением. Каждая вторичная реакция заставляет осадок стареть по-своему. Так, под влиянием реакции гидролиза физические свойства осадка улучшаются, т. е. она действует в ту же сторону, что и обычное старение. Напротив, под влиянием реакции нейтрализации физические свойства осадка ухудшаются. Действительное старение осадка определяется суммарным воздействием обычного старения и хеомстарения.

Важно отметить, что в результате вторичных реакций изменяются не только состав и свойства карбоната никеля, но и состав и свойства маточного раствора.

При увеличении в растворе содержания карбоната натрия происходит повышение величины рН. Наоборот, при повышении в растворе концентрации угольной кислоты величина рН падает.

Следовательно, изменение состава и свойств осадка можно определять с помощью изменения величины рН раствора, которая легко и точно определяется рН-метром.

Контрольные вопросы

.....

1. Химизм процесса очистки раствора от меди, железа и цинка.
2. Химизм процесса электроэкстракции меди.
3. Процесс катодного восстановления металлов.
4. Какие факторы влияют на предельную плотность тока?
5. От чего зависит анодная пассивация?
6. Механизм процесса пассивации.
7. Способы повышения стойкости свинцовых анодов.
8. Как влияют присутствующие в растворе примеси (никель, мышьяк, серная кислота) на показатели процесса электроэкстракции меди?
9. Схемы питания ванн электролитом.
10. Каким образом снижают образование аэрозолей при газовыделении в процессе электроэкстракции меди?
11. Способы осаждения твердой фазы из растворов.
12. Условия осаждения твердой фазы.
13. Чем обусловлена необходимость вывода примесей из технологии производства никеля серноокислого?
14. Способы очистки никелевых растворов от кальция и магния.

ГЛАВА VIII

Получение солей сульфата меди и никеля серноокислого

8.1. Принципиальная технологическая схема

В качестве сырья для производства медных анодов в медеплавильном цехе используются черновая медь и отходы меди: ООО «Среднеуральский медеплавильный завод» (г. Ревда), ОАО «Святогор» (г. Красноуральск), филиал «Производства полиметаллов» (г. Кировград), ООО «Медногорский медно-серный комбинат» (г. Медногорск).

Состав черновой меди представлен в табл. 5. Массовая доля меди в отходах меди составляет не менее 92 %. Принципиальная технологическая схема переработки черновой меди на рис. 30.

Таблица 5

Состав черновой меди

Наименование предприятия	Состав, %			
	Cu	Ni	As	Sb
ООО «Среднеуральский медеплавильный завод»	99,2–99,5	0,01–0,03	0,02–0,03	0,02–0,04
Филиал «Производство полиметаллов»	97,8–98,2	0,4–0,6	0,07–0,20	0,1–0,3
ОАО «Святогор»	99,1–99,4	0,01	0,02–0,05	0,06–0,08
ООО «Медногорский медно-серный комбинат»	99,1–99,5	0,02–0,04	0,01–0,03	0,02–0,05

В цехе электролиза меди в процессе электрорафинирования медных анодов в серноокислом растворе проходят электролитическое растворение анодов и электроэкстракция меди из полученного электролита. При этом часть примесей, находящихся в аноде, переходит в электролит.

Такие примеси, как селен, теллур и сера, образуют нерастворимые соединения и переходят в шлам. Свинец, образующийся в электролите в виде

сернокислой соли, и олово — в виде гидролизованной основной соли также осаждаются со шламом.

Примеси, имеющие отрицательный электрохимический потенциал (ЭХП), такие как никель ($E_{Ni} = -0,25 \text{ В}$), железо ($E_{Fe} = -0,44 \text{ В}$), цинк ($E_{Zn} = -0,76 \text{ В}$) при растворении анодов переходят в раствор, накапливаются в нем и негативно влияют на процесс электрокристаллизации меди и ухудшают технико-экономические показатели электролиза.

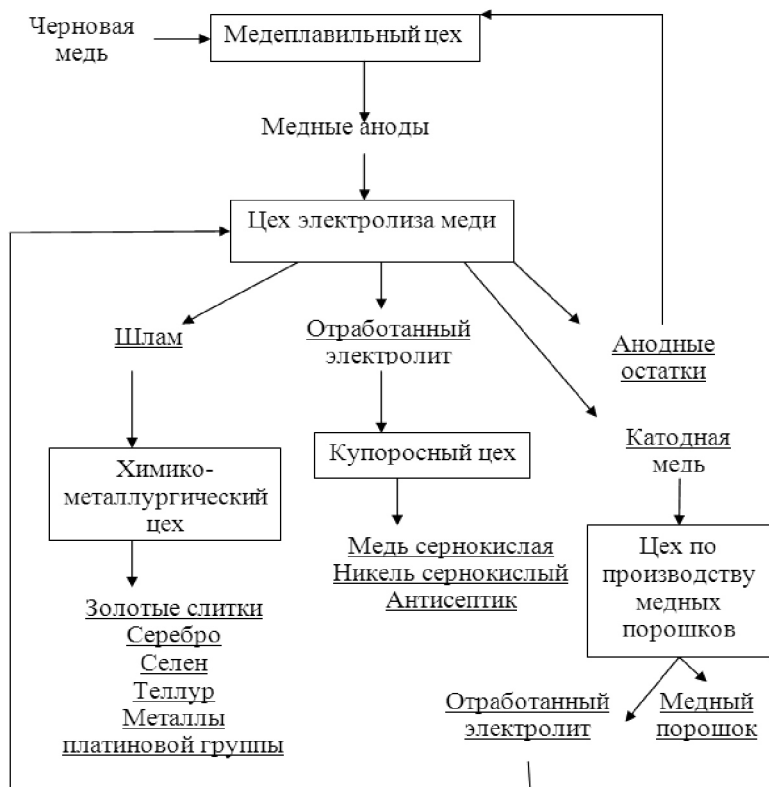


Рис. 30. Принципиальная технологическая схема переработки черновой меди

Примеси другой группы — мышьяк, сурьма, висмут — технологически наиболее опасны ввиду близости потенциала их выделения к потенциалу разряда ионов меди ($E_{Cu} = 0,34 \text{ В}$; $E_{As} = 0,29 \text{ В}$; $E_{Sb} = 0,24 \text{ В}$; $E_{Bi} = 0,20 \text{ В}$) и способностью переходить в катодную медь, снижая тем самым ее качество.

Благородные металлы (золото, серебро, платиноиды), потенциал которых электроположительнее потенциала меди, переходят либо в шлам, либо, незначительно, в катодную медь.

Состав продуктов процесса электрорафинирования медных анодов представлен в табл. 6.

Таблица 6

Состав продуктов процесса электрорафинирования медных анодов

Наименование	Состав					
	Cu	Ni	As	Sb	Pb	H ₂ SO ₄
Катодная медь, %	99,99	0,0001	0,0005	0,0004	0,0005	Сера – 0,0015
Отработанный электролит, г/дм ³	45 – 50	6,0–8,5	2,7–3,2	0,3–0,4	–	120–140
Шлам, %	12–20	0,3 – 1,4	2,1 – 3,5	8,0–9,6	11–16	Сульфаты 7–15

Для обеспечения стабильной работы цеха электролиза меди и получения качественной катодной меди по мере накопления в электролите примесей часть его выводят на извлечение меди и никеля в виде их сернокислых солей.

Технология переработки отработанного электролита состоит из 5 отдельных производств:

- получение солей сульфата меди (II);
- электроэкстракция меди из конечного раствора технологии получения сернокислой меди;
- получение солей никеля сернокислого (II);
- получение антисептика;
- производство медных гранул.

8.2. Производство медных гранул

Переработка твердой шихты путем огневого рафинирования и получение медных гранул проводят в отражательной печи. Отапливается печь двухпроводными горелками ГГВ-МГП 150, установленными в торцевой части печи.

Принципиальная технологическая схема производства медных гранул представлена на рис 31.

До начала загрузки шихты в печь проводится разделка (очистка) летки на глубину 250 мм от остатков глины, настыли, меди и шлака, т. к. оставленные в летке прослойки меди могут привести при плавке к выходу через нее металла. После этого леточное отверстие заделывают огнеупорной глиной.

Соотношение материалов для приготовления огнеупорной глины для заделки леточного отверстия представлено в табл. 7.

Перемешивание материалов между собой и с водой производят в мешалке от 20 до 30 мин. Количество влаги должно быть таким, чтобы при формировании комка из получившейся смеси усилием рук она не выделялась, а комок, положенный на ровную поверхность, не рассыпался.

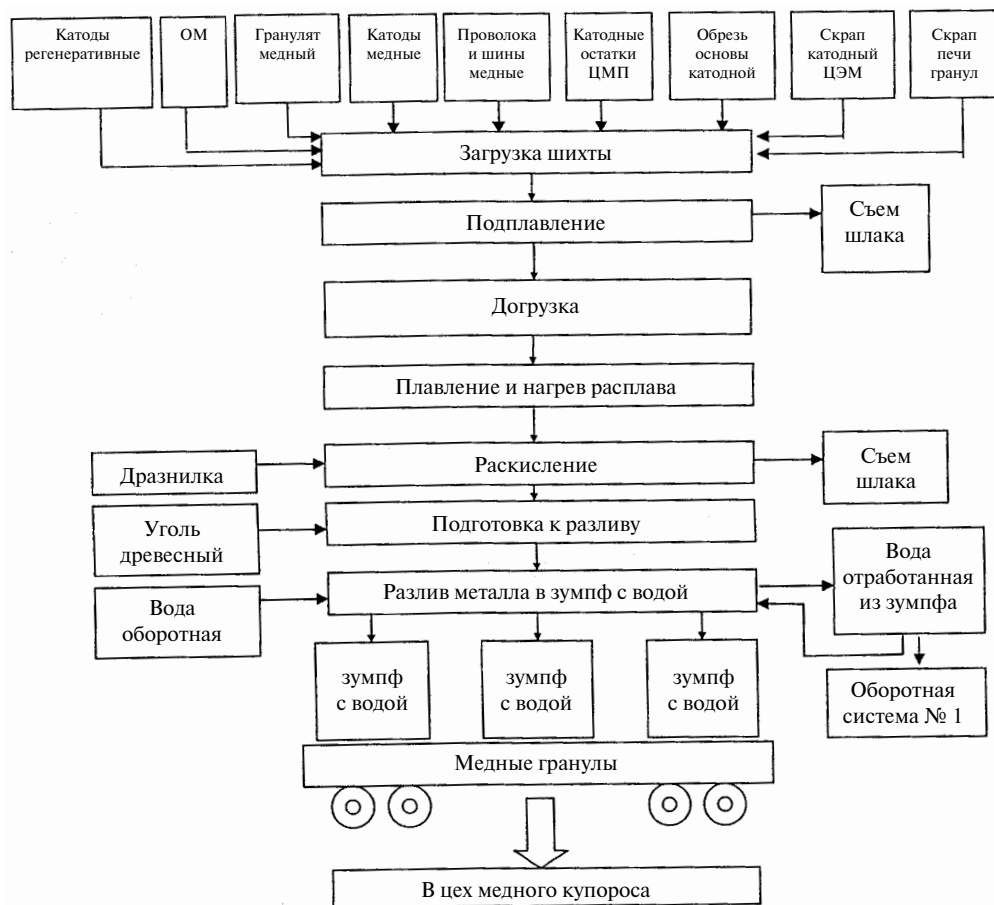


Рис. 31. Технологическая схема производства медных гранул

Таблица 7

Соотношение материалов для приготовления огнеупорной глины

«Черная» глина		«Белая» глина	
состав	%/части	состав	%/части
Динасовый мертель	45/9	Динасовый мертель	60/12
Молотый кварцит	25/5	Молотый кварцит	40/8
Молотый каменный уголь	30/6	—	—
Итого	100/20	Итого	100/20

Стенки летки и образовавшиеся подрезы в кладке откоса в районе летки промазывают «белой» глиной на глубину 250 мм. После этого проводят заделку летки на всю высоту в два слоя.

Внутренний слой, соприкасающийся с жидким металлом, заделывают «черной» глиной на глубину 150 мм. Внешний слой, плотно прилегающий к внутреннему слою, заделывают «белой» глиной на глубину 100 мм. Общая глубина заделанной летки должна быть 250 мм.

До начала загрузки шихты заправляют шлаковый порог огнеупорной глиной, закрывают специальной заслонкой, заслонку прижимают и все неплотности вокруг заслонки по периметру замазывают огнеупорной глиной.

На лещады печи для обеспечения перемешивания ванны в конце разлива загружают древесный уголь или древесные огарки, оставшиеся от предыдущей плавки, и специально приготовленная шихта.

Загрузку шихты проводят рядами, для более полного использования рабочего объема печи, не допуская беспорядочного нагромождения шихтовых материалов.

Полная загрузка печи составляет от 18 до 21 т шихты. Единоновременно в печь загружают от 10 до 14 т, остальную часть загружают в подсад, после подплавления.

Технологические параметры производства гранулированной меди представлены в табл. 8.

Таблица 8

Технологические параметры производства гранулированной меди

Наименование технологической операции	Расход газа, м ³ /ч	Расход воздуха, м ³ /ч	Продолжительность, ч (часы ^{минуты})
Загрузка	300–330	2800–3000	0,33 (0 ²⁰)
Догрузка		3000	3,00 (3 ⁰⁰)
Подплавление	315–360	2900–3200	0,16 (0 ¹⁰)
Плавление и нагрев металла и расплава;			5,50 (5 ³⁰)
Раскисление (восстановление)	130–160	980–2200	0,66 (0 ⁴⁰)
Разлив	120–320	1000–3000	1,33 (1 ²⁰)
Общая длительность плавки			11,00 (11 ⁰⁰)

Плавление шихты проводится при плотно закрытых и обмазанных заслонках загрузочного и шлакового окон. Признаком окончания плавления является «кипение» ванны. Во время нагрева расплава образуется шлак, который всплывает на поверхность. Образовавшийся шлак снимают через шлаковое окно в шлаковую чашу с помощью шлакоъемной машины или специальных гребков. На поверхность расплава лопатой задают кварцит до полного

закрытия поверхности расплава и подают сжатый воздух через окислительную трубку в течение от 5 до 10 мин.

Нагрев расплава меди считается законченным при достижении температуры расплава от 1473 до 1503 К. Содержание кислорода в расплаве меди к концу операции нагрева составляет от 0,25 до 0,35 %.

Следующей операцией является раскисление, которое заключается в перемешивании расплава сжиганием «дразнилки». После отстоя в течение 8–10 мин на поверхности расплава образуется шлак, который снимают через шлаковое окно.

Во время раскисления расплава на горелках печи устанавливают расход газа от 140 до 160 м³/ч, расход воздуха от 980 до 1600 м³/ч. При постановке «дразнилки» в печь для снижения образования и выброса в дымовую трубу черного дыма, устанавливают расход газа от 130 до 150 м³/ч, расход воздуха от 1600 до 2200 м³/ч и прикрывают водоохлаждаемый поворотный шибер до 3 %.

К концу раскисления температура расплава должна быть от 1473 до 1503 К, содержание кислорода в расплаве меди 0,12–0,15 %.

В конце раскисления после съема шлака, когда поверхность расплава покрывается древесным углем, начинают подготовку к разливу меди.

Разлив металла ведут в заполненный водой зумпф. Температура воды в зумпфе во время разлива не должна превышать 50 °С.

При заполнении зумпфа водой каждый раз визуально проверяют центровку водяного потока, создаваемого соплами, относительно сливного носка желоба, угол наклона спаренных подводных сопел должен составлять 20–25° к горизонту, что контролируется указателем положения сопел.

Подводными соплами создают водовоздушные потоки подачей в них соответственно оборотной воды чистого цикла и компрессорного (сжатого) воздуха, воды из зумпфа с помощью насоса и компрессорного (сжатого) воздуха. Давление водовоздушного потока в одном сопле составляет 0,3–0,5 кгс/см², в другом сопле — 1,0–2,0 кгс/см². Надводным соплом создают надводный водовоздушный поток. Давление водовоздушного потока в надводном сопле составляет 0,3–0,5 кгс/см².

Принципиальная схема узла грануляции меди представлена на рис. 32.

Металл из печи выпускают ровной струей в течение всего разлива. Температура металла в печи во время разлива должна быть 1473–1503 К.

После слива воды из зумпфа контейнеры с гранулами мостовым краном извлекают и транспортируют на места временного хранения, откуда железнодорожным транспортом на специальных вагонетках по три или два контейнера на вагонетке направляют в технологию получения сернокислой меди.

Примеры: отдельные пластины произвольной формы

Удельная масса, т/м ³	2,5	2,0
----------------------------------	-----	-----

8.3. Получение меди из отработанного электролита

Технологическая схема извлечения меди из отработанного электролита представлена на рис. 33 и состоит из следующих стадий:

- получение насыщенных растворов сернокислой меди;

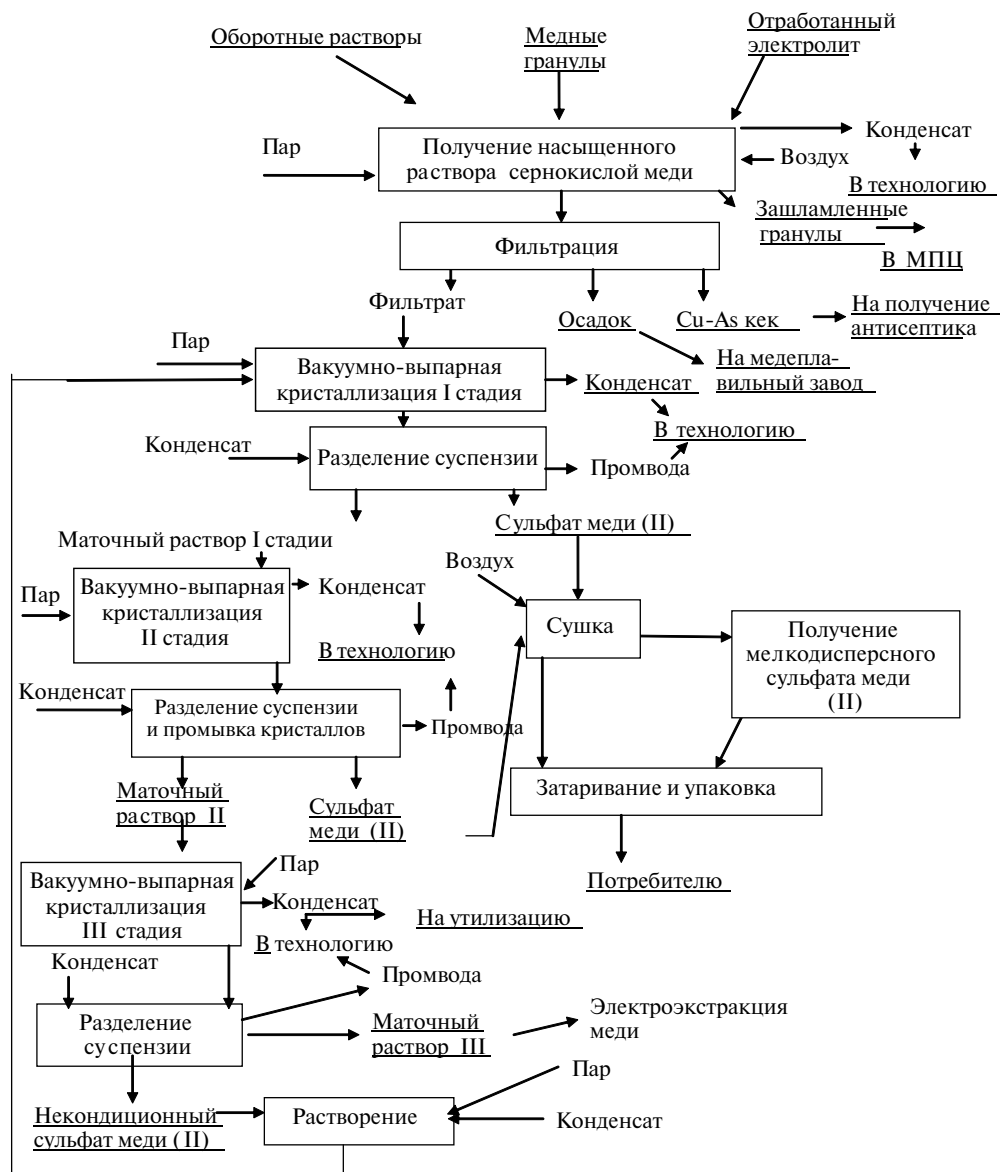


Рис. 33. Технологическая схема извлечения меди из отработанного электролита с получением сульфата меди (II)

- выпарная вакуум-кристаллизация насыщенных растворов сернокислой меди — I, II, III стадии;
- разделение суспензий на I, II, III стадиях;
- растворение некондиционного сульфата меди (II);
- получение товарного сульфата меди (II).

Растворение медных гранул в отработанном электролите цеха электролиза меди для получения насыщенного раствора сернокислой меди проходит в шести аппаратах колонного типа (АКТ) (рис. 35).

Аппарат может работать как в периодическом, так и в непрерывном режиме. АКТ изготовлен из нержавеющей стали 12Х18 Н10 Т и представляет собой колонну (верхняя часть — диаметр 2380 мм, высота — 3000 мм, нижняя часть — диаметр 1280 мм, высота — 4300 мм, соединенные конической обечайкой). Рабочий объем — 12 м³.

Аппаратурно-технологическая схема получения солей сульфата меди (II) представлена на рис. 34.

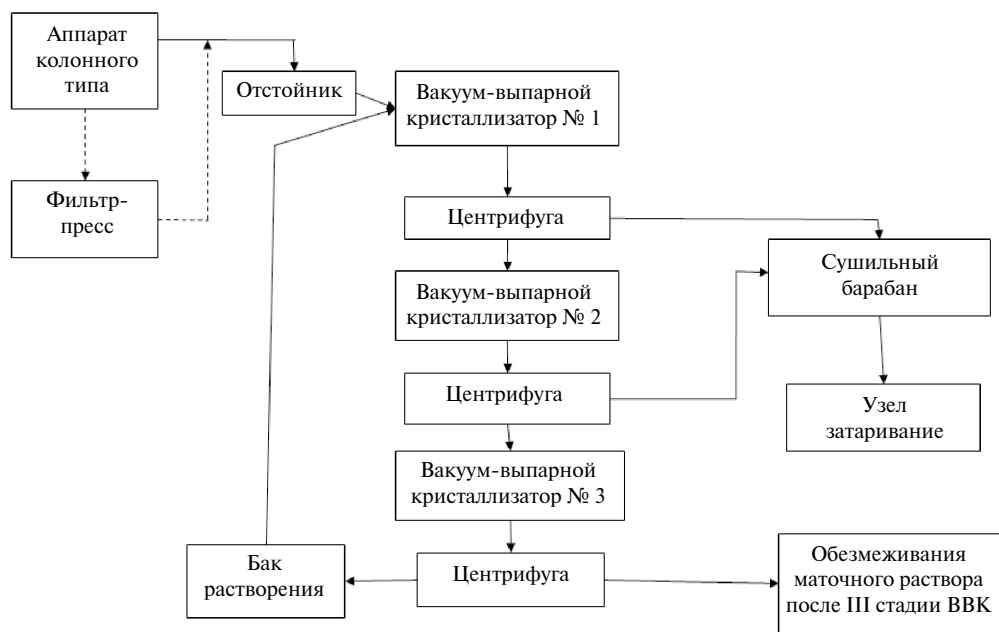


Рис. 34. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения солей сульфата меди (II)

Нейтрализация свободной серной кислоты, содержащейся в отработанных электролитах, идет при многократном прохождении по нейтрализационной колонне подогретого электролита, смешанного с воздухом через толщу медных гранул снизу вверх. При этом происходит растворение медных гранул и насыщение раствора сернокислой медью.

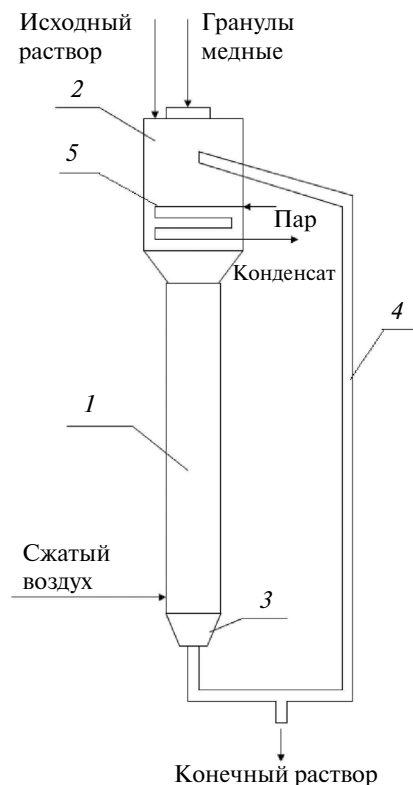


Рис. 35. Эскиз аппарата растворения колонного типа:

1 — цилиндрический вертикальный корпус; 2 — камера смешения исходного раствора с гранулами; 3 — камера смешения сжатого воздуха с раствором; 4 — циркуляционная труба; 5 — подогреватель-змеевик

Расход пара составляет 0,2–0,4 т/ч. Расход сжатого воздуха — 250–300 м³/ч. Степень упаривания раствора в процессе нейтрализации составляет не более 6 %.

В АКТ через верхний загрузочный люк загружают 18–20 т меди в виде гранул или порошка и заполняют сернокислым раствором до рабочего уровня. В подогреватель — змеевик подается пар для обеспечения температуры процесса растворения 353–363 К. Затем подается сжатый воздух и включается циркуляционный насос для создания циркуляции раствора через слой твердого растворяемого вещества.

Раствор подается в донную часть аппарата циркуляционным насосом. Затем поступает в камеру смешения со сжатым воздухом и за счет подъемной силы сжатого воздуха выбрасывается в реакционную зону, где идет основная реакция трехфазного взаимодействия — газ — жидкость — твердое. Далее раствор поднимается в расширенную часть колонны — пеногаситель, где гасится образующаяся на поверхности раствора пена. Попадая в отстойную зону, раствор осветляется от твердых частиц и снова поступает в циркуляционную трубу.

В нижней части АКТ имеется люк для чистки аппарата и осмотра элементов опорной решетки.

Оборудование установки обязано технологическими трубопроводами, подающими и отводящими раствор, пар, конденсат, сжатый воздух, оснащено запорной регулирующей арматурой, приборами КИП и А.

Полученный в АКТ нейтрализованный раствор сернокислый меди сливают в бак-отстойник, где происходит отстаивание шлама. Осветленный насыщенный раствор сернокислый меди состава, г/дм³: 110–150 меди, 10–16 никеля, 1–4 мышьяка, 0,2–0,4 сурьмы и удельного веса 1,35–1,37 г/см³ направляют в вакуумно-выпарной аппарат I стадии выпарки-кристаллизации для получения кристаллов сернокислый меди.

С целью извлечения мышьяка из оборотных растворов производства никеля сернокислый в АКТ также проводят их глубокую нейтрализацию. При

этом для сохранения высокой скорости растворения медных гранул на операцию закачивают $2,5 \text{ м}^3$ оборотных растворов и $6,5 \text{ м}^3$ промывной воды, образующейся в технологии производства сернокислой меди.

Процесс растворения меди ведут до $\text{pH} = 2,5\text{--}3$ в нейтрализованном растворе и выдерживают в таком состоянии не менее 1 часа. При этом происходит гидролиз с образованием нерастворимых комплексных соединений меди и мышьяка. Степень перехода в гидролизный осадок составляет: мышьяка 86–98 %, сурьмы 82–86 %, меди 10–15 %.

Раствор после глубокой нейтрализации фильтруют на фильтр-прессе через полипропиленовую фильтровальную ткань. Отфильтрованный раствор также направляют на I стадию выпарки-кристаллизации для получения кристаллов сернокислой меди.

Для снижения в осадке водорастворимых соединений сернокислой меди и натрия медно-мышьяковый кек промывают конденсатом с температурой 60°C , образующимся в технологии производства сернокислой меди. Промытый медно-мышьяковый кек, содержащий 25–30 % меди, 28–35 % мышьяка, является сырьем для получения антисептика.

Химический состав растворов, поступающих на получение насыщенных растворов сернокислой меди, представлен в табл. 9.

Таблица 9

Химический состав растворов, поступающих на получение насыщенных растворов сернокислой меди

Наименование	Содержание, г/дм ³							
	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	As	Sb	Fe	Zn	Na
Отработанный электролит ЦЭМ	140–150	42–48	6–9	3,0–3,5	0,3–0,4	0,2–0,3	0,3–0,5	0,35
Промывная вода	2–4	10–20	1–3	0,2–0,5	Не более 0,1	Не более 0,1	Не более 0,1	0,2–0,5
Оборотный раствор производства никеля сернокислого	250–300	1–3	45–50	40–50	2–5	2–5	4–6	35–40

Содержание взвешенных частиц в отработанном электролите ЦЭМ не превышает 0,010–0,050 г/дм³.

8.4. Вакуумно-выпарная кристаллизация насыщенных растворов сернокислой меди

.....

В производстве солей сернокислой меди процесс вакуум-выпарной кристаллизации организован в три стадии. На первых двух стадиях получают товарную сернокислую медь. При этом выпарная вакуум-кристаллизация II стадии предназначена для доизвлечения меди из маточного раствора I стадии.

На третьей стадии кристаллизацию сернокислой меди ведут с целью извлечения ее из маточных растворов II стадии в некондиционные кристаллы. После их растворения раствор возвращается на I стадию вакуумно-выпарной кристаллизации, а маточный раствор — на извлечение никеля. Аппаратурное оформление и параметры процесса каждой из стадий практически одинаковые.

В работе используют вакуумно-кристаллизационные установки, разработанные ОАО «СверНИИХиммаш», в которых воплощены следующие технические решения:

- процесс упаривания на «кристалл» проводится непрерывно в аппарате двухконтурного типа;
- температура упарки раствора и кристаллизации сернокислой меди поддерживается в интервале 303–327 К;
- греющая камера установлена в наружном циркуляционном контуре вакуум-кристаллизатора на нагнетательной линии циркуляционного насоса. Через греющую камеру осуществляется циркуляция осветленного маточного раствора, отбираемого из внутренней отстойной камеры кристаллизатора;
- размер кристаллов в циркулирующей суспензии регулируется изменением скорости истечения струй маточного раствора из сопла струйного насоса (до 20,5 м/с) и температуры перегрева осветленного маточного раствора в греющей камере 278–288 К;
- работа установки непрерывная.

Аппарат с выносной нагревательной камерой имеет кипяtilьные трубы, длина которых часто достигает 7 м. Он работает при более интенсивной естественной циркуляции, обусловленной тем, что циркуляционная труба не обогревается, а подъемный и опускной участки циркуляционного контура имеют значительную высоту.

Выносная нагревательная камера легко отделяется от корпуса аппарата, что облегчает и ускоряет ее чистку и ремонт. Ревизию и ремонт нагревательной камеры можно производить без полной остановки аппарата, а лишь при снижении его производительности, если присоединить к его корпусу две камеры.

Схема вакуумно-выпарного кристаллизатора представлена на рис. 36.

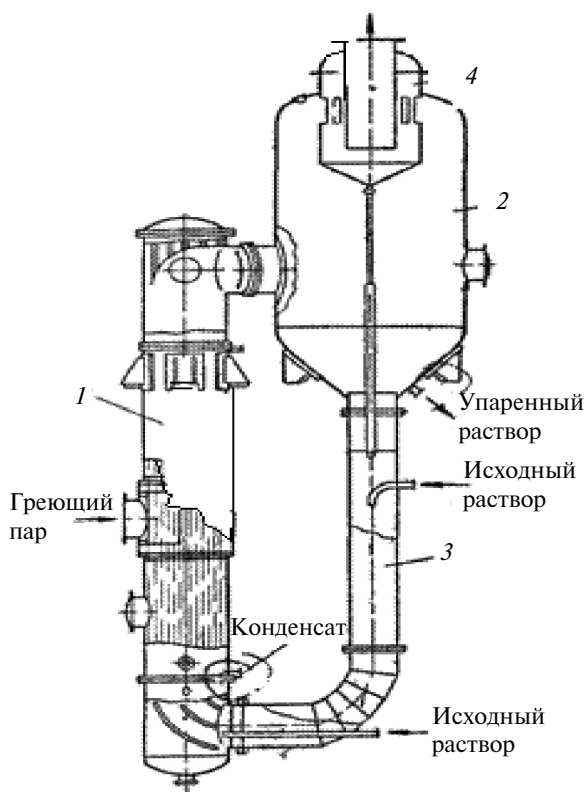


Рис. 36. Вакуумно-выпарной кристаллизатор с выносной камерой:

1 – выносная камера; 2 – сепаратор; 3 – циркуляционная труба; 4 – брызгоуловитель

Исходный раствор непрерывно самотеком поступает под нижнюю трубную решетку греющей камеры и, поднимаясь по кипяtilьным трубам, выпаривается. Поднимаясь по центральной циркуляционной трубе вверх, раствор вскипает вследствие наличия разряжения 1,5–1,9 кПа в сепараторе вакуум-кристаллизатора.

Жидкость опускается по необогреваемой циркуляционной трубе, смешивается с исходным раствором и цикл циркуляции повторяется снова.

При кипении раствор теряет тепло перегрева и охлаждается до равновесной температуры кипения раствора при данном остаточном давлении. В результате охлаждения, а также за счет испарения при кипении части растворителя в растворе создается пересыщение и происходит выделение зародышей кристаллической соли сернокислой меди и рост кристаллов на зародышах, которые поступили ранее из центральной циркуляционной трубы в зону кипения.

Таким образом, суспензия, непрерывно движущаяся в корпусе кристаллизатора по центральной трубе вверх и вне центральной трубы вниз, образу-

ет внутренний циркуляционный контур, здесь происходит рост и укрупнение кристаллов до определенной величины с последующим выводом готовых кристаллов из аппарата. Упаренный раствор отбирается через боковой штуцер в коническом днище сепаратора, а вторичный пар отделяется от жидкости в сепараторе и, пройдя брызгоуловитель, удаляется сверху сепаратора.

Скорость циркуляции в аппаратах с выносной греющей камерой может достигать 1,5 м/сек, что позволяет выпаривать в них концентрированные и кристаллизующиеся растворы, не опасаясь слишком быстрого загрязнения поверхности теплообмена. Благодаря универсальности, удобству эксплуатации и хорошей теплопередаче аппараты такого типа получили широкое распространение.

Вакуум в выпарных установках создается в результате конденсации вторичного пара в конденсаторах, охлаждаемых водой. Теоретически абсолютное давление в конденсаторе должно быть равно давлению насыщенного пара при температуре конденсации. Однако в конденсатор вместе с паром поступает некоторое количество воздуха, выделяющегося из выпариваемой жидкости. Кроме того, воздух проникает через неплотности в аппаратуре и трубопроводах; если конденсация производится в конденсаторах смешения (путем непосредственного соприкосновения с водой), воздух приносится с охлаждающей водой. В присутствии воздуха давление в конденсаторе равно сумме парциальных давлений пара и воздуха, т. е. давлению насыщенного пара, плюс парциальное давление воздуха. Таким образом, вакуум в конденсаторе от подсоса воздуха ухудшается и воздух необходимо удалять при помощи вакуум-насосов. Обычно в конденсаторах выпарных установок поддерживают абсолютное давление, равное 0,8–0,9 МПа (соответствует температуре конденсации 318–363 К).

Вакуум-кристаллизационная установка включает в себя следующее оборудование: вакуум-выпарной кристаллизатор (ВВК) из нержавеющей стали 12Х18 Н10 Т рабочим объемом 20 м³; напорный бак; бак-мешалку; поверхностный конденсатор ПК; пароежекторный блок ПЭБ; циркуляционный насос; вакуумный насос; конденсатный бак; систему воздухопроводов для отвода сокового пара и создания разряжения в корпусе ВВК; автоматизированную систему управления технологическим процессом.

С целью достижения определенной интенсивности теплопередачи в греющей камере и исключения солевых отложений на теплопередающих поверхностях греющих трубок, за счет высокой скорости движения раствора по трубкам, греющая камера выполнена бходовой по раствору.

Для создания условий роста кристаллов требуется регулировка процесса (снижение) образования микророзродышей. На практике это достигается путем поддержания разницы температур на входе и выходе из греющей камеры, для того, чтобы микророзродыши успевали раствориться, проходя по трубкам греющей камеры.

Отвод продукционной суспензии проводится с донной части ВВК на центрифугу насосом, оборудованным частотным преобразователем. При этом пульпоотводящий узел выполнен таким образом, что при работе в ВВК автоматически поддерживается рабочее положение уровня раствора.

Образующийся конденсат греющего пара используется для промывки смотровых окон ВВК, и в нижней части корпуса для растворения кристаллов при нарушении циркуляции.

Вакуумная система, поддерживающая разрежение в ВВК, состоит из двухступенчатого пароежекторного блока, поверхностного конденсатора, вакуумного насоса.

Вторичный пар из ВВК поступает в межтрубное пространство поверхностного горизонтального кожухотрубного конденсатора, где конденсируется оборотной водой, проходящей по трубкам. Подача воды производится в нижний штуцер, отвод — через верхний. Отработанная вода сливается в систему оборотного водоснабжения. Конденсат вторичного пара самотеком сливается в конденсатный бак и используется в технологии.

Паровоздушная смесь из поверхностного конденсатора дожимается эжекторами до давления на входе в вакуум — насос, а затем насосом — до давления 0,105 МПа и сбрасывается в атмосферу.

Параметры работы ВВК при получении кристаллов сернокислой меди на I, II, III стадиях представлены в табл. 10.

Таблица 10

Параметры работы ВВК на I, II, III стадиях при получении кристаллов сернокислой меди

Наименование параметров	Ед. изм.	Режимные параметры		
		I стадия	II стадия	III стадия
Расход оборотной воды на ПК	м ³ /ч	200–350	200–350	200–350
Температура воды до ПК	К	288–298	288–298	288–298
Температура воды после ПК	К	292–303	292–303	292–303
Расход пара на ПЭБ	кг/ч	80–160	80–160	80–160
Расход пара на греющую камеру	кг/ч	800–3200	800–3200	800–2500
Кратность циркуляции через зону кипения	раз	30–50	30–50	30–50
Степень концентрирования раствора при выпарной кристаллизации	раз	20–3,3	1,9–2,5	1,9–2,5
Разряжения в сепараторе ВВК	кПа	0,92–0,98	0,92–0,98	0,92–0,98
Температура в нижней части ВВК до греющей камеры	К	309–317	309–317	309–317
Температура в нижней части ВВК после греющей камеры	К	319–331	319–331	319–331

Окончание табл. 10

Наименование параметров	Ед. изм.	Режимные параметры		
		I стадия	II стадия	III стадия
Объемный расход исходного раствора	м ³ /ч	8–15	6–12	4–8
Среднее содержание H ₂ SO ₄ в исходном растворе	г/дм ³	3–5	5–8	8–15
Плотность исходного раствора	кг/м ³	1300–1440	1300–1360	1300–1420
Температура исходного раствора	К	343–363	313–323	313–323
Плотность маточного раствора	кг/м ³	1320–1360	1360–1440	1460–1580
Объемная концентрация кристаллов	%	17–30	15–30	15–30

Размеры кристаллов имеют значение для последующей их обработки. Крупные кристаллы легче высушиваются, отстаиваются, отфильтровываются, промываются и удерживают меньше влаги при фильтровании и промывке. Мелкие кристаллы легче растворяются и обычно чище, чем крупные, так как последние часто содержат маточник с находящимися в нем примесями. Во избежание слеживания необходимо получать либо крупные кристаллы, либо мелкие кристаллы одинакового размера. Мелкие кристаллы разной величины, особенно кристаллическая пыль, способствуют слеживанию продукта.

Размер кристаллов меди сернокислой варьируется в пределах 0,4–2,3 мм изменением гидравлического и температурных режимов. Крупность кристаллов возрастает при снижении количества обрабатываемого раствора и скорости его истечения из сопла струйного насоса с повышением температуры. При температуре 303–313 К формируются двойники и сростки кристаллов диаметром 0,5–1,3 мм, имеющие невысокую механическую прочность. При температуре 323 К получают более крупные (до 3–8 мм) кристаллы округлой формы с повышенной прочностью.

Увеличение пересыщения раствора, снижение температуры кристаллизации до температуры 309 К с одновременным повышением скорости циркуляции в наружном контуре аппарата с 160 м³/час до 230–280 м³/час приводит к увеличению крупности кристаллов.

Показатели % перехода меди и примесей в кристаллы сернокислой меди на I, II, III стадиях процессов выпарки-кристаллизации представлены в табл. 11.

Таблица 11

**Показатели перехода меди и примесей в кристаллы серноокислой меди
на I, II, III стадиях процессов выпарки-кристаллизации, %**

Элемент	I—II стадия	III стадия
Cu	87,9–92,0	73,9–78,9
Ni	8,7–9,1	12,7–14,5
As	0,5–0,9	3,2–3,4

8.5. Разделение суспензии и сушка кристаллов серноокислой меди

Центрифугирование является современным высокопроизводительным способом разделения суспензии кристаллов серноокислой меди, которое осуществляется на фильтрующих центрифугах, в основе которых лежит принцип отделения кристаллов от маточного раствора под действием центробежных сил.

Для разделения суспензии серноокислой меди для каждой стадии кристаллизации используют фильтрующие пульсирующие центрифуги непрерывного действия с автоматическим режимом управления и возможностью промывки кристаллов. Центрифуги работают в непрерывном режиме с предварительным сгущением в турбоциклоне.

Через питающий патрубок центрифуги суспензия из ВВК попадает в пространство между питающим и защитным конусами, раскручивается и под действием центробежной силы равномерно распределяется по ситам первого каскада. Жидкая фаза суспензии проходит через сито в кожух, а твердая — накапливается на каскаде. При движении толкателя с обечайкой ситами первого каскада в сторону станины осадок наталкивается на неподвижное съемное кольцо и останавливается, а очищенные сита уходят под кольцо.

При движении толкателя от станины осадок перемещается вместе с ситами, а на очищенные сита поступает новая порция суспензии. За несколько ходов толкателя осадок продвигается по всей длине первого каскада ротора и пересыпается на сито второго каскада ротора. При движении толкателя от станины прижимное кольцо сит первого каскада наталкивается на осадок на ситах второго каскада и перемещает его вдоль ротора к бункеру выгрузки. При движении толкателя к станине осадок пересыпается с первого каскада на второй. При перемещении осадка вдоль ротора вначале происходит основной отжим жидкой фазы, затем промывка и окончательная просушка осадка.

Просушенный осадок со второго каскада через бункер выгрузки выгружается в шнек на элеватор, по которому кристаллы с I и II стадий кристаллизации поступают в сушильный барабан.

На процесс разделения суспензии влияет плотность маточного раствора, размер кристаллов и центробежная сила ротора центрифуги. Скорость фильтрации, а следовательно, производительность центрифуги снижаются с увеличением плотности маточного раствора. Мелкие кристаллы сернокислой меди при формировании первичного фильтрующего слоя на роторе забивают плотно отверстия сита и препятствуют отделению маточного раствора, что ведет к снижению скорости и ухудшению отмывки кристаллов от кислоты и шлама.

Увеличение центробежной силы или числа оборотов ротора центрифуги увеличивает скорость фильтрации, а следовательно, производительность центрифуги. Число оборотов центрифуги варьируется в пределах $650\text{--}1000\text{ мин}^{-1}$, чем и регулируют производительность аппарата. Средняя скорость подачи суспензии на центрифугу из ВВК на I стадии составляет $6,5\text{ м}^3/\text{час}$, на II стадии — $3,5\text{ м}^3/\text{час}$. Для повышения качества получаемых кристаллов проводится их промывка на центрифугах. Кристаллы меди сернокислой, полученные на I стадии кристаллизации, промывают конденсатом, образующимся в технологии производства сернокислой меди, с расходом $1,5\text{ м}^3/\text{ч}$, на II стадии — $0,8\text{--}1,0\text{ м}^3/\text{ч}$.

Вынос кристаллов меди сернокислой с маточными растворами составляет не более 1 %.

После промывки кристаллы отжимают и выгружают в бункер-накопитель, откуда кондиционный продукт поступает в загрузочную головку сушильной печи, а кристаллы некондиционного продукта — на растворение. Производительность центрифуг составляет 1–3 т/ч. Влажность кристаллов — не более 6 %.

Кристаллы со II стадии кристаллизации после разделения и промывки на центрифуге поступают в бак-мешалку на распульговку для дополнительной отмывки от примесей. Отмывку производят конденсатом и осветленным маточным раствором с турбоциклона первой стадии. Отмытый купорос с раствором подают через турбоциклон на центрифугу первой стадии. Кристаллы медного купороса из центрифуги направляют на операцию сушки.

Для очистки от нерастворимых примесей маточный раствор II стадии вакуумно-выпарной кристаллизации фильтруют на фильтр — прессе. Полученный осадок, содержащий до 14 % меди, 4–5 % никеля, 3–4 % мышьяка, отгружают как медьсодержащие отходы.

Отфильтрованный раствор направляют на III стадию выпарной вакуум-кристаллизации.

На III стадии кристаллы после разделения на центрифуге поступают на операцию растворения конденсатом или промводой, которые образуются в технологии производства сернокислой меди. Растворение проводят в реакторе при механическом перемешивании и температуре $343\text{--}353\text{ К}$. Полученный раствор сернокислой меди с удельным весом $1300\text{--}1380\text{ кг/м}^3$ направляют на I стадию выпарной вакуум-кристаллизации.

Маточный раствор после III стадии вакуумно-выпарной кристаллизации направляют на отстаивание для осаждения шлама, а затем — в производство никеля сернокислого.

Химический состав маточных растворов после разделения суспензий меди сернокислой на центрифугах представлен в табл. 12.

Таблица 12

Химический состав маточных растворов после разделения суспензий меди сернокислой на центрифугах I, II, III стадий

Наименование	Содержание, г/дм ³		
	I стадия	II стадия	III стадия
Медь	110–115	80–100	70–90
Серная кислота	10–30	30–40	65–75
Никель	13–18	20–30	40–55
Железо	0,4–1,6	0,8–1,8	1,8–3,0

Процесс сушки проводят с целью удаления из кристаллов сернокислой меди свободной влаги, оставшейся после операции разделения и для придания готовому продукту свойств соответствующих требованиям ГОСТ 19347–99 «Купорос медный. Технические условия».

Барабанная сушилка для сушки сыпучих материалов представляет собой цилиндрический барабан (рис. 37). Мощность электродвигателя привода барабана зависит от геометрических размеров сушилки и колеблется от 2,5 до 200 кВт.

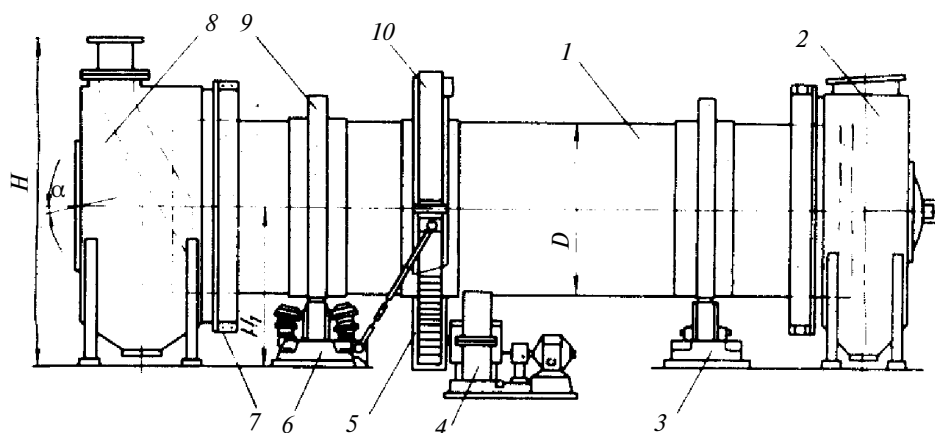


Рис. 37. Барабанная сушилка:

1 — барабан; 2 — разгрузочная камера; 3 — группа роликов; 4 — привод; 5 — зубчатый венец; 6 — опора с боковыми роликами; 7 — уплотнение; 8 — загрузочная камера, 9 — бандаж; 10 — кожух

Высушиваемый материал подается в загрузочную камеру питателем, установленным над течкой. Материал поступает на приемно-винтовую насадку, приваренную под углом 60° . Длина насадки от 700 до 1100 мм, в зависимости от диаметра барабана. Число лопастей насадки 8–16. Приемно-винтовой насадкой материал подается на основную насадку. Для равномерного распределения высушиваемого продукта между двумя вилами насадок делается разрыв от 50 до 250 мм. При вращении барабана лопасти насадки подхватывают материал, поднимают его и сбрасывают. В это время продукт продувается сушильным агентом и высушивается. За счет установки барабана под наклоном $1\text{--}2^\circ$ материал постепенно передвигается к разгрузочной камере.

Сушильный агент и материал в барабане движутся относительно друг друга прямооток или противоток. Во избежание уноса высушиваемого продукта в первом случае скорость газа не должна превышать 3 м/с. Объем барабана заполняется материалом на 20 %. Диаметр барабана составляет 1200 мм, длина 8 м, скорость вращения $3\text{--}5\text{ мин}^{-1}$, производительность до 8 т. Футеровка сушилки выполнена из стали марки 12Х18 Н9 Т.

В сушилке применяется способ конвекционной сушки и в качестве теплоносителя используется горячий воздух, температура которого на входе в сушильный барабан составляет 400 К, на выходе — не более 333 К.

Подогрев воздуха в калорифере проводят насыщенным паром. Регулировка температуры теплоносителя производится задвижкой на линии подачи пара в калорифер и заслонкой на входе в нагнетающий вентилятор, который регулирует количество воздуха, подаваемое в сушильный барабан.

Просушенные кристаллы сернокислой меди ссыпаются в бункер-накопитель готового продукта, откуда поступают на автоматическую линию упаковки и пакетирования или на установку получения мелкодисперсного купороса (МДК).

Запыленный мелкими частицами воздух после сушильного барабана (средний размер частиц составляет $53,6 \cdot 10^{-3}$ мм) поступает на аспирационную установку очистки газа, где вытяжным вентилятором протягивается через циклон и скруббер мокрого пылеулавливания. Очищенный от пыли меди сернокислой воздух выбрасывается в атмосферу.

Медь сернокислая, уловленная в циклоне, содержит, %: 98,3–99,5 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,22–0,30 Ni, 0,01–0,03 As. Возвращается в технологию получения сернокислой меди.

Скруббер орошается конденсатом, который подается насосом из бака на форсунки скруббера, орошая внутреннее пространство скруббера и улавливая пыль сернокислой меди. Раствор самотеком сливается обратно в циркуляционный бак. По мере накопления сульфата меди в растворе производится его замена. Обогащенный конденсат поступает в технологию получения сернокислой меди.

Повышение относительной влажности воздуха, подаваемого на сушку, снижает его эффективность в качестве теплоносителя. Относительная влажность воздуха зависит от метеорологических условий. Увеличение расхода и температуры теплоносителя повышает скорость процесса сушки.

Многостадийность процесса получения товарной продукции меди сернокислой (II) приводит к снижению крупности кристаллов. Так, средний диаметр кристаллов меди сернокислой после центрифуги составляет 0,81–0,88 мм. Крупность кристаллов на входе в сушильный барабан — 0,75–0,8 мм, а на выходе — 0,7–0,77 мм. Гранулометрический состав товарной сернокислой меди представлен в табл. 13.

Таблица 13

Гранулометрический состав товарной сернокислой меди

№ сита	+2,5 –1,6	+1,6 –1,0	+1,0 –0,63	+0,63 –0,4	+0,4 –0,315	+0,315 –0,2	+0,2 –0,16	+0,16 –0,1	+0,1 –0,1	– 0,1
Значение, %	–	15,2 – 20,6	24,0 – 28,5	16,8 – 21,6	10,7 – 13,8	3,3 – 4,3	4,8 – 9,3	1,7 – 3,6	0,8 – 1,5	4,3 – 9,8

Получаемые товарные кристаллы сернокислой меди (II) используются в сельском хозяйстве, промышленности (при производстве искусственных волокон, органических красителей и минеральных красок, мышьяковистых химикатов, для обогащения руды при флотации). Качество их соответствуют ГОСТ 19347–99 «Купорос медный. Технические условия» (табл. 14).

На снижение содержания основного вещества в товарной меди сернокислой влияет увеличение содержания в ней свободной влаги и примесей. Так, колебания свободной влаги от 0,096 до 0,65 % ведет к снижению основного вещества с 99,5 до 98,2 %, а увеличение концентрации никеля с 0,2 до 0,34 % снижает содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в товарной сернокислой меди с 99,0 до 97,3 %.

Таблица 14

Требования ГОСТа 19347–99 «Купорос медный. Технические условия»

Наименование показателя	Норма марки, %				
	А		Б		
	Выс- ший	Пер- вый	Выс- ший	Пер- вый	Вто- рой
Массовая доля медного купороса в пересчете на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в %, не менее:	99,1	98,0	98,1	96,0	93,1
в пересчете на медь, в % не менее	25,22	24,94	24,97	24,43	23,67

Окончание табл. 14

Наименование показателя	Норма марки, %				
	А		Б		
	Выс-ший	Пер-вый	Выс-ший	Пер-вый	Вто-рой
Массовая доля железа, в %, не более	0,02	0,04	0,04	0,05	0,10
Массовая доля свободной серной кислоты, в %, не более	0,20	0,25	0,20	0,25	0,25
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, в %, не более	0,03	0,05	0,05	0,05	0,10
Массовая доля мышьяка, в %, не более	0,002	0,012	0,012	0,012	0,028

8.6. Получение мелкодисперсных кристаллов сернокислой меди (II)

Мелкодисперсные кристаллы сернокислой меди (II) — это продукт, соответствующий современным международным стандартам, используется в качестве кормовых добавок для мясного животноводства и птицеводства.

Качество солей мелкодисперсной сернокислой меди соответствует требованиям ТУ 2141–100–00194429–2003 «Купорос мелкодисперсный. Технические условия».

Технология получения мелкодисперсной сернокислой меди состоит из следующих операций:

- транспортировка товарных солей сернокислой меди из сушильного барабана на сортировку;
- рассев для получения определенной фракции;
- смешивание мелкодисперсной фракции сернокислой меди с антислеживателем;
- затаривание готового продукта.

Получение мелкодисперсной сернокислой меди проводят рассевом товарных кристаллов сернокислой меди на двухситовой сортировке марки С–2–1000 с отделением фракции — 0,6 мм. В мелкодисперсных товарных кристаллах сернокислой меди (II) содержание фракции меньше 0,63 мм не менее 95 %.

Для предотвращения слеживания и обеспечения текучести мелких кристаллов в мелкодисперсную сернокислую медь добавляют антислеживатель Tixosil 38 (bot 07293CL011) или Tixosil 38 AB (bot 07282CL011) фирмы «Хетцер» на основе двуокиси кремния. Расход антислеживателя составляет 1,5–2 % от общего веса продукта. Средний диаметр частиц антислеживателя фирмы «Хетцер» — 15,3 мкм.

По физико-химическим свойствам мелкодисперсные товарные кристаллы серноокислой меди (II) соответствуют требованиям ГОСТ 19347–99 «Купорос медный. Технические условия» марки А сорт 1, кроме массовой доли в пересчете на медь и массовой доли нерастворимого в воде остатка. Массовая доля меди должна быть не менее 24,5 %, массовая доля антислеживателя в виде нерастворимого в воде остатка — не более 1,05 %.

Удельные нормы расхода сырья и энергоресурсов на производство одной тонны серноокислой меди представлены в табл. 15.

Таблица 15

**Удельные нормы расхода сырья на производство одной тонны
серноокислой меди**

Наименование сырья	Ед. изм.	Значение
Передаточный раствор ЦЭМ		
— медь	т	0,079
— серная кислота	т	0,45
Гранулы медные	т	0,194

8.7. Методы контроля и метрологическое обеспечение процесса производства серноокислой меди

Технологический процесс производства серноокислой меди контролируется с целью выявления и принятия мер по устранению возникших нарушений, способных привести к снижению качества готовой продукции. Схема контроля процесса производства серноокислой меди приведена в табл. 16.

8.8 Экономические показатели процесса получения серноокислой меди

Себестоимость — это затраты на производство и на реализацию продукции. Затраты группируют в виде сметы и калькуляции. Смета позволяет определить затраты для выполнения всей производственной программы независимо от того, на какой конкретный вид продукции они были затрачены, и включает в себя материальные затраты за вычетом стоимости возвратных отходов, затраты на оплату труда, отчисления на социальные нужды, амортизацию основных производственных фондов. Смета не дает представления о затратах на конкретный вид продукции, поэтому себестоимость расчи-

Таблица 16

**Схема контроля технологических параметров процесса производства
сернокислй меди**

Наименование стадии производ- ства	Контролируемый параметр	Ед. изм.	Способ контроля	Периодич- ность кон- троля
Растворение гра- нул медных	Температура	°С	Термопреобразо- ватель сопротив- ления	Каждые 2 часа работы
	Расход сжатого воз- духа	м ³ /ч	Преобразователь измерительный давления	
	Концентрация H ₂ SO ₄	г/дм ³	Аналитический	
	Плотность раствора	кг/м ³	Ареометр АОН-3	
Получение кри- сталлов медного купороса	Температура в ниж- ней части ВВК	°С	Термопреобразо- ватель сопротив- ления	Каждые 2 часа работы
	Разность температур (перегрев)			
	Расход пара на ГК	кг/ч	Преобразователь измерительный разности давлений	Каждые 2 часа работы
	Плотность исходного раствора	кг/м ³	Ареометр	Каждые 2 часа работы
	Плотность маточного раствора			
	Объемный расход ис- ходного раствора	м ³ /ч	Расходомер — счетчик электро- магнитный	Каждые 2 часа работы
	Объемная концен- трация кристаллов	%	Аналитический	Каждые 2 часа работы
	Расход конденса- та на промывку кри- сталлов	м ³ /ч	Расходомер — счетчик электро- магнитный	Каждая операция
Сушка медного купороса	Температура на входе в сушильный барабан	°С	Термопреобразо- ватель сопротив- ления	Каждые 2 часа работы
	Температура на выхо- де из сушильного ба- рабана	°С		
Упаковка гото- вого продукта	Масса заполненного мешка	кг	Электронное взве- шивающее устрой- ство	Каждое место 1 раз в смену

тывают по статьям калькуляции. Калькуляционные статьи расходов квалифицируют по ряду признаков: по роли затрат в производственном процессе на основные, включающие расходы на технологические цели, и накладные, включающие расходы по обслуживанию, организации и управлению производством. По методу распределения затрат на прямые, непосредственно связанные с производством конкретного вида продукции, и косвенные, включающие расходы, относимые на производство нескольких продуктов. По характеру связи с изменением объема производства затраты делятся на условно-переменные, изменяющиеся пропорционально изменению объема производства, и условно-постоянные, которые не изменяются либо изменяются незначительно с изменением объема производства. К переменным затратам относятся сырье и основные материалы за вычетом возвратных отходов, топливо и энергия на технологические цели, основная и дополнительная заработная плата основных рабочих, отчисления на социальные нужды и внепроизводственные расходы. Ниже приведен пример плановой калькуляции для производства 1 т сернокислой меди (табл. 17).

Количество сырья, материалов, топлива, электроэнергии принимается по нормам расхода на единицу продукции, основой расчета которых являются материальный, тепловой и электрический балансы. Расходы на данные статьи включаются в себестоимость по заготовительным ценам. Полуфабрикаты собственного производства из других цехов включаются по себестоимости или внутривозвратной расчетной цене. Так же как и электроэнергия, вырабатываемая заводской подстанцией. Возвратные отходы оцениваются по полной цене исходного сырья.

Таблица 17

Плановая калькуляция на выработку 1 т сернокислой меди

Ст.	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма, % от себестоимости
	Готовая продукция в натуре	т	1,0	×	×
Расходы передела					
1	Вспомогательные материалы:	×	×	×	27,6
	— кислота серная	т	0,45	×	19,0
	— антислеживатель	т	0,0003	×	0,6
	— фильтроткань	п.м	0,039	×	1,0
	— расходы по таре	руб.	×	×	7,0
2	Транспортные расходы	руб.			1,5
3	Энергетические затраты:	руб.	×	×	36,6
	— электроэнергия	кВт·ч	90,85	×	5,2
	— вода техническая	м ³	0,88	×	0,2
	— пар	Гкал	2,15	×	26,0
	— воздух сжатый	м ³	413	×	5,2

Окончание табл. 17

Ст.	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма, % от себестоимости
4	Зарплата основного производства	руб.	×	×	21,0
5	Начисления	руб.	×	×	6,7
6	Амортизация	руб.	×	×	6,6
	Себестоимость производства	руб.	×	×	100,0

Основная заработная плата основных рабочих включает тарифный фонд, доплаты и выплаты по районному коэффициенту. Дополнительная заработная плата основных рабочих включает оплату отпусков. Отчисления на социальные нужды составляют 35,6 % от суммы основной и дополнительной заработной платы основных рабочих и идут в пенсионный фонд, фонд социального и медицинского страхования. Начисления амортизации проводится по установленным законодательством нормам к первоначальной стоимости основных производственных фондов. Данные затраты распространяются пропорционально времени работы оборудования или сумме заработной платы основных рабочих. Общепроизводственные расходы включают расходы по управлению предприятием.

Заработная плата основных рабочих осуществляется согласно повременной-премиальной форме, при которой оплата предоставляется за фактически проработанное время по тарифным ставкам, а также начисляются премии за достижение количественных и качественных показателей.

Оплата труда руководителей и специалистов осуществляется на основе должностных окладов, премий, доплат за вредность, работу в ночные и вечерние часы, в праздничные дни.

Кроме того, внедрена методика по мотивации и стимулированию труда. Для оценки труда устанавливаются следующие показатели: коэффициент выполнения плана по производству, по себестоимости продукции (без учета стоимости сырья). По производительности труда. Каждому показателю определена значимость в зависимости от важности и актуальности. В сумме все коэффициенты значимости показателей составляют 1,0.

Трудовой вклад коллектива подразделения рассчитывается по формуле:

$$КТВ_n = K_1 \times Z_1 + K_2 \times Z_2 + \dots + K_n \times Z_n,$$

где КТВ_n — коэффициент трудового вклада; K₁...K_n — коэффициент выполнения показателей оценки труда; Z₁...Z_n — коэффициенты значимости показателей оценки труда.

В качестве показателя оценки труда работников принимаются индивидуальные числовые значения коэффициента трудового вклада (КТВ). Нормаль-

ный уровень КТВ соответствует 1, труд ниже нормального уровня оценивается менее единицы и соответственно труд выше нормального уровня — выше единицы.

Критерии оценки руководителей, специалистов, рабочих сгруппированы в перечни. Например, для специалистов основание для поощрения — рост эффективности и производительности труда, рациональное использование имеющихся ресурсов. Основание для снижения КТВ — низкое качество выполнения функций, обязанностей и планов работ. Пример повышения КТВ рабочих — досрочное и сверхплановое выполнение работ, понижения — нарушение трудовой и технологической дисциплины.

Контрольные вопросы

1. Принципиальная технологическая схема переработки черновой меди.
2. Технология переработки отработанного электролита.
3. Технологическая схема производства медных гранул.
4. Физико-химические характеристики медных гранул.
5. Технологическая схема извлечения меди из отработанного электролита.
6. Принцип работы аппарата колонного типа.
7. Режим процесса растворения гранулированной меди в аппарате колонного типа.
8. Условия образования медно-мышьякового кека в аппарате колонного типа.
9. Преимущества вакуумно-кристаллизационных установок, разработанные ОАО «СверНИИхиммаш».
10. Принцип работы вакуумно-кристаллизационных установок.
11. Назначение III стадии вакуум — кристаллизации.
12. Принцип работы барабанной сушилки.
13. За счет чего происходит снижение крупности кристаллов товарного продукта сернокислой меди?
14. Технология получения мелкодисперсной сернокислой меди.

ГЛАВА IX

Технологическая схема получения солей никеля серноокислого

Технологическая схема извлечения никеля представлена на рис. 38.

9.1. Электроэкстракция меди из конечного раствора технологии получения серноокислой меди

Удаление меди из конечного раствора технологии получения меди серноокислой проходит в процессе электролиза с малорастворимыми свинцово-сурьмяными анодами. Электроэкстракция меди ведется в две стадии в электролизных ваннах ящичного типа, которые по 6—8 ванн объединены в серии. Ванна размером $3720 \times 1000 \times 1145$ мм изготовлена из железобетона с футеровкой из винипласта. В ванну загружают 31 катод и 32 анода. В качестве катодов применяют катодную основу размером 960×880 мм, а в качестве анодов — аноды свинцово-сурьмяные регенеративные с размером полотна 850×945 мм, закрепленного на медной штанге. Расстояние между катодом и анодом в ванне (межэлектродное расстояние) составляет 50—55 мм.

На I стадии электроэкстракции меди работают 3 серии:

- I серия — 6 ванн;
- II серия — 7 ванн;
- III серия — 6 ванн.

На II стадии электроэкстракции меди работают 2 серии:

- IV серия — 7 ванн;
- V серия — 8 ванн.

Способ включения электродов и ванн — схема мультипль, где одноименные электроды включены параллельно, а ванны — последовательно. Все ванны в серии объединены в электрическую цепь, и каждая серия имеет отдельный источник питания — тиристорный преобразователь.

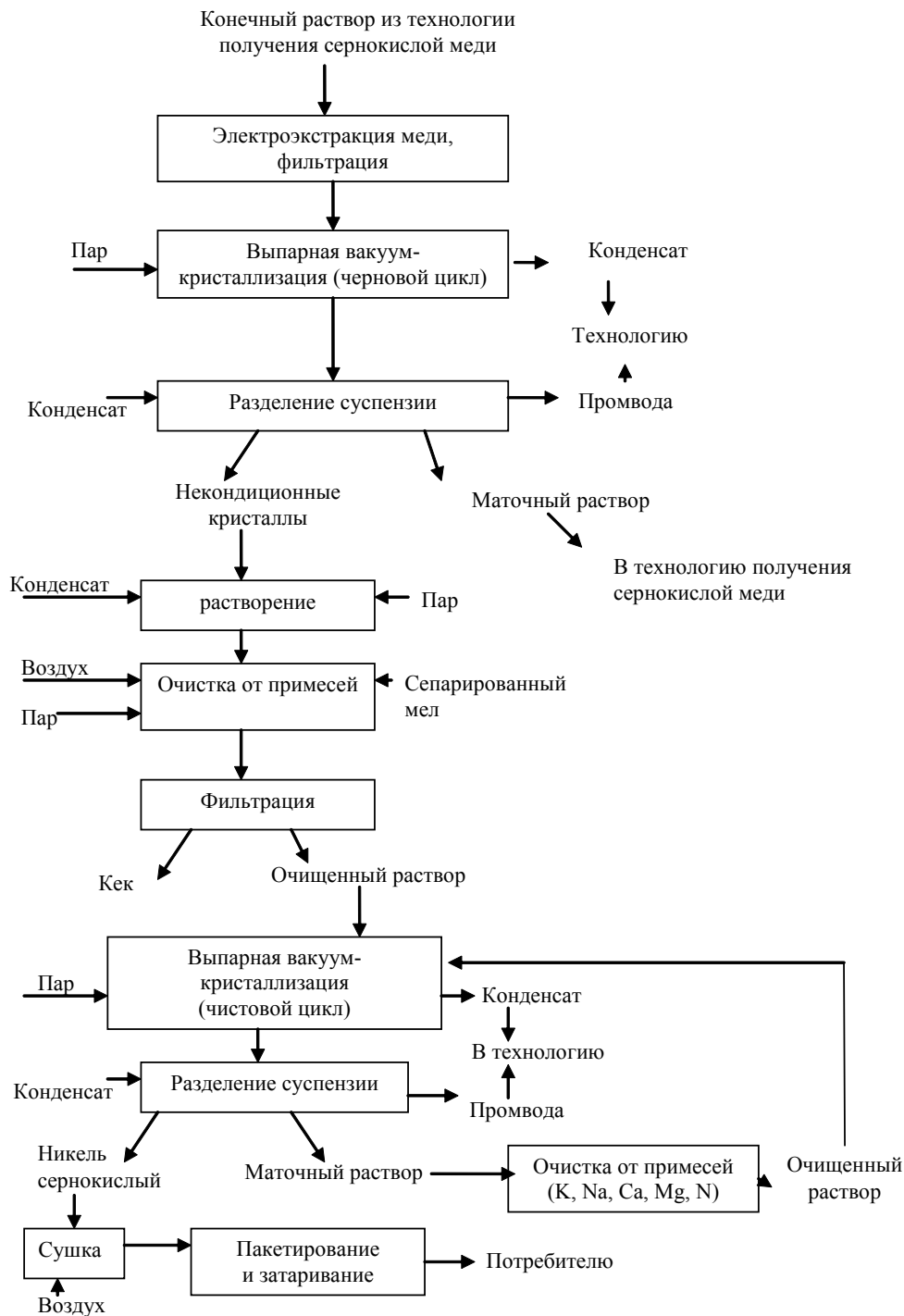


Рис. 38. Технологическая схема производства никеля сернокислого

Перед началом работы на борту ванны укладывают деревянные доски, трехгранные распределительные шины. Загрузка и выгрузка анодов производятся специальной бороной при помощи кран-балки. При загрузке свинцовых анодов контактное плечо медной штанги свинцового анода помещают на трехгранную шину, опорное плечо на деревянную рейку. Аноды вручную центрируют на шаг 120 мм. Во время центровки производится выравнивание расстояния боковых кромок анодов от стенок ванны.

Катодные основы навешивают в межанодное пространство, сохраняя при этом межцентровое расстояние и центральное положение катода относительно анода и бортов ванны. Хороший контакт между штангами и шинами обеспечивает равномерное распределение тока между электродами в процессе электролиза. Одновременно с загрузкой катодных основ производится закачка электролита в ванну с установкой требуемой скорости циркуляции и подачи тока.

Из-за опасности выделения газа арсина процесс электроэкстракции меди ведут до ее содержания в растворе на первой стадии не более $10\text{--}12\text{ г/дм}^3$, на II стадии — не более $0,8\text{--}1,0\text{ г/дм}^3$. Раствор после II стадии электроэкстракции меди направляют на получение солей никеля сернокислового.

Усреднение состава раствора во всем объеме ванны проводится при помощи проточной циркуляции подогретого электролита. Для этого раствор из циркуляционного бака насосом раскачивается по ваннам. Подогрев раствора до температуры $323\text{--}333\text{ К}$ проводится паром, который подается в змеевик, установленный на циркуляционном баке. Скорость циркуляции $20\text{--}30\text{ дм}^3/\text{мин}$ и движение раствора в ванне снизу вверх не позволяют расслаиваться электролиту и обеспечивают требуемое качество катодного осадка.

Вследствие высокой анодной поляризации и большого сопротивления анодов напряжение на ванне составляет $2,0\text{--}2,5\text{ В}$, при катодной плотности тока — $60\text{--}85\text{ А/м}^2$, что соответствует токовой нагрузке $2500\text{--}4000\text{ А}$, в зависимости от состава электролита происходит значительное выделение из ванн кислорода и гидроаэрозолей меди, никеля, серной кислоты, которые образуют устойчивый туман над поверхностью ванн. Кроме того, при низкой концентрации меди в растворе (менее 5 г/дм^3) возможны разряд ионов мышьяка и выделение в атмосферу мышьяковистого водорода, что в основном фиксируется на II стадии электроэкстракции меди. Замеры газовой фазы около ванны при работе на плотности тока 80 А/м^2 показали наличие мышьяковистого водорода в количестве $0,35\text{--}0,4\text{ мг/м}^3$. Машинное время каждой стадии составляет 90 %. Выход по току на I стадии — 83 %, на II стадии — 70 %.

Образующиеся на I стадии электроэкстракции меди мышьяковистые катоды содержат 95–96 % меди, 0,1–0,3 % никеля, 0,1–0,4 % мышьяка. Мышьяковистые катоды II стадии электроэкстракции меди содержат 70–80 % меди, 0,7–1,2 % никеля, 3–6 % мышьяка.

В процессе электроэкстракции меди на дне ванны скапливается осыпавшийся с катодов осадок мышьяковистой меди (скрап), содержащий 60–70 % меди, 1–2 % никеля, 5–10 % мышьяка.

Чистка ванн от скрапа производится на I стадии через 30 суток работы ванны, на II стадии — через 10 суток.

Полученные мышьяковистые катоды I стадии электроэкстракции меди относятся к оборотным отходам и перерабатываются как анодный шлак медеплавильного цеха. Мышьяковистые катоды II стадии электроэкстракции меди вместе с осадком из ванн отправляют на переплавку на предприятия первичной металлургии.

9.2. Аппаратурно-технологическая схема получения солей сульфата никеля (II)

Процесс получения никеля серноокислого организован в две стадии:

- получение некондиционных кристаллов никеля серноокислого в черновом цикле;
- получение товарных кристаллов никеля серноокислого в чистовом цикле.

В черновом цикле в процессе выпарки-кристаллизации на выпарном вакуум-кристаллизаторе получают некондиционные кристаллы никеля серноокислого, которые после разделения на центрифуге растворяют и раствор подвергают очистке от примесей (Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}).

Очистка раствора от примесей с использованием сепарированного мела предназначена для получения исходного раствора для выпарной вакуум-кристаллизации чистового цикла. Очищенный раствор подкисляют и направляют на получение товарных кристаллов. Суспензию с операции выпарной вакуум-кристаллизации направляют на центрифугу для отделения кристаллов никеля серноокислого, а затем — на сушку и упаковку готового продукта.

Маточный раствор черного цикла направляют в технологию получения серноокислой меди. Маточный раствор чистового цикла направляют на очистку от примесей по карбонатной технологии с возвратом очищенного раствора в цикл получения товарных кристаллов никеля серноокислого. Раствор, содержащий примеси, выводят из технологического цикла и направляют на утилизацию.

Обезмеженный раствор, поступающий на получение некондиционных кристаллов никеля серноокислого, содержит, г/дм³: 60–80 никеля, 0,8–1,0 меди, 100–110 серной кислоты, 11–15 мышьяка.

Для переработки растворов с получением некондиционных и товарных кристаллов никеля серноокислого используют вакуумно-выпарные кристал-

лизаторы (ВВК), изготовленные из титанового сплава ВТ-1, рабочим объемом $7,7 \text{ м}^3$. Исходные растворы поступают в ВВК через напорный бак. Нагрев раствора проводят паром в греющей камере (ГК).

Под действием напора, создаваемого циркуляционным насосом, перегретый маточный раствор, поступающий из греющей камеры, вытекая из сопла струйного насоса с большой скоростью, подсасывает суспензию, циркулирующую в аппарате. Поступающий исходный раствор и образовавшаяся смесь поднимаются по центральной циркуляционной трубе вверх и на выходе из нее вскипают вследствие наличия разряжения в сепараторе ВВК. Вакуумная система, поддерживающая разрежение в ВВК в пределах $(-0,098) - (-0,090)$ МПа, состоит из поверхностного конденсатора (ПК), пароежекторного блока и вакуумного насоса.

Температура охлаждающей воды на входе в ПК составляет не более 301 (К), на выходе из ПК — не более 311 К. Расход охлаждающей воды на ПК — $40 - 150 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Параметры работы ВВК при получении некондиционных и товарных кристаллов никеля серноокислого представлены в табл. 18.

Таблица 18

**Режимные параметры процесса выпарной вакуум-кристаллизации
никеля серноокислого**

Наименование параметра	Ед. изм.	Норма режима	
		черновой цикл	чистовой цикл
Объемный расход исходного раствора	$\text{м}^3/\text{ч}$	0,5–1,5	0,5–1,5
Содержание серной кислоты в исходном растворе	$\text{г}/\text{дм}^3$	не более 120	2–5
Плотность исходного раствора, не более	$\text{кг}/\text{м}^3$	1420	1360
Расход пара на ГК	$\text{кг}/\text{ч}$	400–1850	400–1600
Температура в нижней части ВВК до греющей камеры	К	312–318	315–323
Температура в нижней части ВВК после греющей камеры	К	321–336	323–337
Разность температур (перегрев)	К	279–287	279–289
Объемная концентрация кристаллов в суспензии	%	15–25	15–25
Плотность раствора в ВВК, не более	$\text{кг}/\text{м}^3$	1580	1460
Содержание серной кислоты в растворе (в ВВК)	$\text{г}/\text{дм}^3$	не более 350	4–14

Средний диаметр черновых некондиционных кристаллов никеля сернокислого в ВВК 0,9–1,5 мм. Снижение температуры кристаллизации некондиционных кристаллов никеля сернокислого на 283 К (с 328 до 318 К) позволяет увеличить выход кристаллов на 13–15 % и повысить извлечение никеля на 6–10 %.

Образовавшиеся кристаллы в виде суспензии с объемной концентрацией кристаллов 15–25 % частично выводят из ВВК, перекачивая на фильтрующую горизонтальную центрифугу марки ½ ФГП насосом, оборудованным частотным преобразователем. Промывку кристаллов производят конденсатом через установленные в центрифуге форсунки. Вынос кристаллов с маточным раствором при центрифугировании не более 0,5 %. Средний диаметр черновых некондиционных кристаллов никеля сернокислого после центрифуги снижается до 0,63–0,67 мм. В них переходит, %: 56 никеля, 13 меди, 33 цинка, 1,5 мышьяка, 0,5 сурьмы. Маточный раствор черного цикла с содержанием, г/дм³: 1,5–2,0 меди, 70–80 никеля, 300–350 серной кислоты поступает в технологию получения сернокислой меди.

Некондиционные кристаллы сульфата никеля поступают в бункер выгрузки под центрифугой и шнеком подаются в агитатор на растворение до удельного веса 1360–1480 кг/м³ и содержания, г/дм³: 170–200 никеля, 0,5–1,0 меди, 5–7 цинка, 3–5 серной кислоты.

Очистку раствора ведут сепарированным мелом до pH 5–5,5 при температуре 343–363 К в присутствии сжатого воздуха с расходом до 200 м³/час. Расход сепарированного мела зависит от концентрации серной кислоты и удельного веса раствора и составляет 150–200 кг на одну операцию очистки при продолжительности операции 8–10 часов.

Полученную суспензию фильтруют на фильтр — прессе марки К800/35–26/40 МХ через монофиламентную фильтровальную ткань типа РХ 341–07. По окончании операции фильтрации осадок на фильтр-прессе промывают конденсатом с температурой более 333 К, продувают сжатым воздухом в течение 0,5 часа и выгружают в мягкие контейнеры.

Выход осадка (влага 50 %) с одной операции очистки достигает 500–600 кг, степень очистки раствора от меди, железа и цинка составляет 90–95 %, а потери никеля — 6–10 %.

Осадок, содержащий 0,5 % меди, 10 % никеля, 0,6 % мышьяка, как никельсодержащие отходы отправляют на никелевые заводы.

Фильтрат с содержанием, г/дм³: никеля 110–120, меди не более 0,02, железа не более 0,015, цинка не более 0,09 подкисляют серной кислотой до 2–5 и направляют в чистовой цикл выпарной вакуум-кристаллизации для получения продукционных кристаллов никеля сернокислого.

Схема организации процесса выпарной вакуум-кристаллизации чистового цикла аналогична схеме черного цикла. В чистовом цикле на стадии выпарки-кристаллизации в кристаллы никеля сернокислого переходит

65 % никеля. Средний диаметр кристаллов после сушильного барабана составляет 0,8–0,9 мм.

Маточный раствор чистового цикла содержит, г/дм³: 130–150 никеля, не более 0,1 меди, 1,5–2,0 магния, 0,5–1,0 калия, 3–5 азота и 8–10 серной кислоты. Для снижения возврата примесей (калий, кальций, магний, азот) в технологию получения никеля сернокислого и гарантированного получения качественного товарного продукта маточный раствор направляют на очистку.

Полученные товарные кристаллы никеля сернокислого по физико-химическим показателям соответствуют норме «чистый (ч)» по ГОСТ 4465 (табл. 19).

Таблица 19

**Требования ГОСТ 4465. Химический состав никеля (II)
сернокислого 7-водного «чистого (ч)»**

Наименование показателя	Химический состав
	Ni SO ₄ ·7H ₂ O
Массовая доля основного вещества, %, не менее	97
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, % не более	0,02
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,01
Массовая доля суммы калия, натрия, кальция и магния (K + Na + Ca + Mg), %, не более	0,2
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,003
Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,002
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001

9.3. Методы контроля и метрологическое обеспечение процесса производства сульфата никеля

Технологический процесс производства сульфата никеля контролируется с целью выявления и принятия мер по устранению возникших нарушений, способных привести к снижению качества готовой продукции.

Схема контроля процесса производства сульфата никеля приведена в табл. 20.

Таблица 20

**Схема контроля технологических параметров процесса производства
никеля сернокислого реактивного марки «Ч»**

Наименование стадии произ- водства	Контролируе- мый параметр	Единица величины	Способ контроля	Перио- дичность контроля
Обезмежива- ние растворов	Температура рас- твора	°C	Термопреобразова- тель сопротивления	2 раза в смену
	Токовая нагрузка	кА	Килоамперметр по- стоянного тока	2 раза в смену
	Содержание меди в растворе	г/дм ³	Аналитический	2 раза в смену
Получе- ние кристал- лов никеля сернокисло- го (выпарная вакуум-кри- сталлизация	Температура в нижней части ВБК до ГК	°C	Термопреобразова- тель сопротивления	Каждые 2 часа
	Температура в нижней части ВБК после ГК	°C	Термопреобразова- тель сопротивления	Каждые 2 часа
	Плотность ма- точного раствора	кг/м ³	Ареометр	Каждая операция
	Расход пара на ГК	кг/ч	Преобразователь из- мерительный разно- сти давлений	Каждые 2 часа
	Содержание сер- ной кислоты в исходном рас- творе	г/дм ³	Аналитический	При за- качке в ВБК
	Содержание сер- ной кислоты ма- точном растворе	г/дм ³	Аналитический	Каждые 2 часа
	Объемный рас- ход исходного раствора	м ³ /ч	Преобразователь расхода измерительный электромагнитный	Каждые 2 часа
	Объемная кон- центрация кри- сталлов	%	Аналитический	Каждая операция
	Расход конденса- та на промывку кристаллов	м ³ /ч	Расходомер-счетчик электромагнитный	
	Плотность раствора	кг/м ³	Ареометр	

Окончание табл. 20

Наименование стадии произ- водства	Контролируе- мый параметр	Единица величины	Способ контроля	Перио- дичность контроля
	Температурааги- тации	°С	Термопреобразова- тель сопротивления	
Очистка нике- левых раство- ров	Содержание цинка	г/дм ³	Аналитический	Каждая операция
	Содержание меди	г/дм ³		
	Содержание же- леза, не более	г/дм ³		
Сушка никеля серноокислого	Температура на входе в су- шильный бара- бан	°С	Термопреобразова- тель сопротивления	Каждая операция
	Температура на выходе из су- шильного бара- бана	°С		
Упаковка гото- вого продукта	Масса заполнен- ного мешка	кг	Электронное взвешивающее устройство	1 раз в смену

В табл. 21 приведен пример плановой калькуляции для производства 1 т никеля серноокислого. Основными статьями затрат являются энергетические затраты и заработная плата основного производства, значительны также расходы на кальцинированную соду.

Таблица 21

Плановая калькуляция для производства 1 т никеля серноокислого

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма, % от себе- стоимости
	Готовая продукция в натуре	т	1,0	×	×
Расходы передела					
1	Вспомогательные материалы:	руб.	×	×	12,0
	— кислота серная	т	0,309	×	1,8
	— мел сепарированный	т	0,15	×	1,0
	— сода кальцинированная	т	0,22	×	7,0
	— фильтроткань	п. м	0,045	×	0,5
	— тара	руб.	×	×	1,7
2	Транспортные расходы	Руб.	×	×	0,7

Окончание табл. 21

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма, % от себестоимости
3	Энергетические затраты:	руб.	×	×	38,0
	— электроэнергия	кВт·ч	1074,0	×	8,7
	— пар	Гкал	13,7	×	23,6
	— воздух сжатый	м ³	2939	×	5,7
4	Зарплата основного производства	руб.	×	×	34,0
5	Начисления	руб.	×	×	4,0
6	Амортизация	руб.	×	×	11,3
	Цеховая себестоимость производства	руб.	×	×	100,0

9.4. Вывод примесей из технологии получения никеля серноокислого

Основное концентрирование примесей (кальция, магния, натрия, калия и азота) в технологии получения никеля серноокислого происходит в маточном растворе чистового цикла. Для вывода примесей (щелочных и щелочно-земельных металлов и азота) из никелевых серноокислых растворов и обеспечения стабильного состава технологических растворов для гарантированного получения кондиционных солей никеля серноокислого организовано производство карбоната никеля.

Проектная мощность участка по переработке маточного никелевого раствора чистового цикла — 3 м³/сутки. Технология получения карбоната никеля представлена на рис. 48 и состоит из следующих операций:

- приготовление раствора соды;
- осаждение карбоната никеля раствором соды;
- фильтрация суспензии и промывка осадка карбоната никеля;
- дополнительная отмывка осадка карбоната никеля:
 - распульповка карбоната никеля в конденсате;
 - повторная фильтрация суспензии карбоната никеля и промывка осадка;
- растворение карбоната никеля.

Серноокислый никелевый раствор удельного веса 1,4–1,46 г/см³ содержит, г/дм³: никеля 130–170, серной кислоты 4,0–10, кальция 0,3–0,7, магния 1,0–1,8, натрия до 5,0, калия 0,15–0,5 и азота 2,5–5,5.

Основными параметрами процесса химического осаждения карбоната никеля являются: рН среды, температура, пересыщение раствора, величина

затравки осадком. С повышением pH до 6,6 возрастает фильтрующая способность основного карбоната никеля. Осадок становится более плотным и ускоряется его отмывка от водорастворимых примесей. Дальнейшее увеличение pH реакционной среды существенно ухудшает свойства карбоната.



Рис. 39. Технологическая схема получения карбоната никеля из маточного никелевого раствора чистового цикла

По внешнему виду основной карбонат никеля представляет собой кристаллический порошок, нерастворимый в воде и растворимый в кислотах. Кристаллы основного карбоната никеля окрашены в зеленый цвет, который может иметь различные оттенки в зависимости от химического состава и величины его частиц.

Температура влияет в основном на физические свойства осадка и лишь частично — на его химический состав. С повышением температуры, концентрации раствора сульфата никеля и времени пребывания свойства осадка улучшаются: увеличивается его фильтрующая способность, уменьшается влагоемкость, снижается объем отстоя.

Получение карбоната никеля ведут в периодическом режиме с регулировкой величины рН. Аппаратурно-технологическая схема получения карбоната никеля представлена на рис. 40.

Никелевый сернокислый раствор поступает в реактор объемом $3,2 \text{ м}^3$, куда подается и раствор кальцинированной соды, расход которой регулируется в зависимости от величины рН. Карбонат натрия растворяют в конденсате при температуре 323–343 К и механическом перемешивании до получения концентрации 200 г/дм^3 .

Осаждение карбоната никеля ведут в течение 1 часа при рН среды 6,8–7,5 и температуре 333 К. Время пребывания частиц осадка в реакторе — 40 мин. Снижение величины рН приводит к снижению перехода в осадок магния на 10 %. Однако при этом наблюдается увеличение в готовом карбонате никеля цинка, меди и сульфатов, что в целом не позволяет достигнуть повышения качества продукта. Кроме того, полнота осаждения никеля из раствора при рН = 7,0 значительно ниже, чем при рН = 8,0, что приводит к увеличению потерь никеля с раствором после осаждения.

Полученную суспензию фильтруют на фильтр — прессе (марка ЧМ 50/40–800 МБ) через фильтровальные салфетки из монофиламентной ткани. Образующийся фильтрат направляют в бак сборник. Рабочее давление в фильтр-прессе — $6,0 \text{ кгс/см}^2$. Для удаления маточного раствора осадок на фильтр-прессе продувают сжатым воздухом. Промывка карбоната проводят на фильтр-прессе конденсатом с температурой 333 К с расходом 5 м^3 на 1 т влажного осадка. При отделении и промывке осадка в растворе после осаждения карбоната никеля и промывке остается до 90 % натрия, магния, азота и 97 % калия. Раствор выводят из технологического цикла получения сульфата никеля и направляют на утилизацию.

Осадок карбоната никеля с фильтр — пресса через течку направляют в бак-мешалку для дополнительной отмывки осадка от водорастворимых примесей.

Распульговку влажного карбоната никеля проводят конденсатом с температурой 333 К в течение 1,0 часа при т: ж = 1: 3 (по влажному).

После промывки на фильтр — прессе осадок поступает в реактор на растворение в растворе серной кислоты концентрацией 150 г/дм^3 . Процесс ведут до полного растворения карбоната никеля в течение 1,5 часа.

Потери никеля с промывкой составляют не более 6,0 %. Отмывка от кальция проходит на 2,0–3,0 %.

Состав растворов в технологии получения и растворения карбоната никеля представлен в табл. 22.

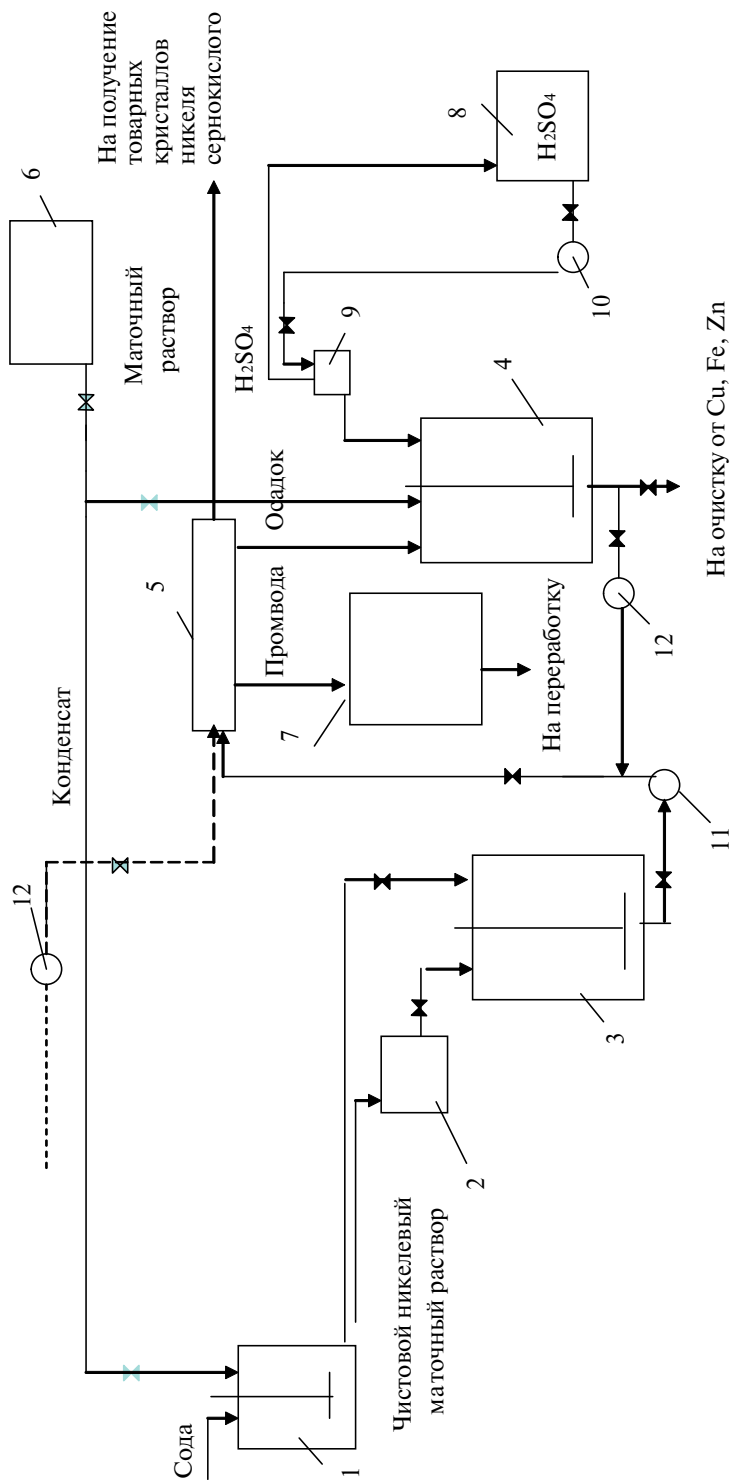


Рис. 40. Аппаратурная схема получения и растворения карбоната никеля:

1 – бак для приготовления раствора соды; 2 – бак-дозатор никелевого маточного раствора; 3 – реактор для растворения карбоната никеля; 4 – реактор для растворения карбоната никеля; 5 – фильтр-пресс; 6 – конденсатный бак; 7 – бак для сбора промывки; 8 – бак для сбора серной кислоты; 9 – бак-дозатор серной кислоты; 10, 11, 12 – центробежные насосы

Таблица 22

Состав растворов в технологии получения и растворения карбоната никеля

Наименование	рН	Состав, г/дм ³					
		Никель	Кальций	Магний	Натрий	Калий	Азот
Раствор после осаждения карбоната никеля	7,0 – 7,2	0,3–0,5	0,03–0,08	0,5–0,8	50,0–80,0	0,10–0,20	0,5–1,2
Промвода	7,0 – 7,2	0,20–0,50	0,15–0,30	0,03–0,07	5,0–8,0	0,001–0,005	0,10–0,30
Раствор после растворения карбоната никеля	–	156,0–168,0	0,14–0,60	0,25–0,70	0,35–1,50	0,01–0,07	0,3–0,7

Раствор после растворения карбоната никеля удельного веса 1,2–0,22 г/см³ и с содержанием свободной серной кислоты не более 5 г/дм³ направляют в технологию получения солей сульфата никеля на операцию очистки от примесей (железа, цинка, меди).

Раствор после осаждения карбоната никеля и промводу выводят из технологического цикла получения никеля сернокислого и направляют на гидрометаллургическую очистку от примесей.

Расход вспомогательных материалов на переработку 1 м³ чистового никелевого маточного раствора составляет:

- карбонат натрия — 284 кг;
- кислота серная — 133 дм³ (242 кг);
- ткань полипропиленовая — 1,2 п. м.

Контрольные вопросы

1. Технологическая схема извлечения никеля.
2. Организация работы ванн при электроэкстракции меди.
3. Режимы работы I и II стадий электроэкстракции меди.
4. Характеристика промежуточных и конечных твердых и жидких продуктов при электроэкстракции меди.
5. Режим очистки раствора от меди, железа, цинка.
6. Технология получения карбоната никеля.
7. Факторы, влияющие на процесс осаждения карбоната никеля.
8. Для чего необходима тщательна промывка полученного карбоната никеля?

Заключение

В процессе электролитического рафинирования меди в растворе накапливается медь и примеси более электроотрицательных металлов, что отрицательно влияет на качество получаемой катодной меди. Это вызывает необходимость вывода части отработанного электролита из технологического цикла на переработку в ваннах с нерастворимыми анодами или на получение солей сульфата меди и никеля сернокислого.

В регенеративных ваннах достигается достаточно эффективное удаление меди с одновременной регенерацией серной кислоты. Однако электрообезжелевание электролита является весьма энергоемким процессом, требующим тщательного контроля за работой ванн регенерации и максимального соблюдения техники безопасности при их обслуживании. Поэтому наибольшее предпочтение вызывает технология переработки выводимого отработанного электролита с получением сульфата меди и никеля. Выбор схем переработки выводимого электролита зависит от содержания в нем примесей и качества получаемых солей сульфата меди и никеля сернокислого.

Для обеспечения получения сульфата меди как товарного продукта применяется нейтрализация отработанного электролита металлической медью с последующей трехстадийной упаркой и кристаллизацией полученного раствора. Конечный маточный раствор направляется на получение сульфата никеля.

Растворение меди в аэрированных растворах серной кислоты — гетерогенный процесс, развивающийся в диффузионной области. Контролирующей скоростью процесса стадией является диффузия ионов гидроксония или молекул растворенного кислорода. Скорость растворения меди прямо пропорционально зависит от размера поверхности металла, температуры, окислителя и концентрации ионов меди, накапливающихся в растворе. Увеличение массообмена кислорода в растворе предполагает повышение его растворимости путем применения воздушно-кислородной смеси, технического кислорода, повышенного давления газа-окислителя или оптимизации аэрации раствора. Обеспечить эффективную аэрацию, особенно при использовании повышенного давления, позволяют реакторы с турбоаэраторами, пульсационные колонны и автоклавы. Достаточно широкое распространение в производстве сульфата меди нашел аппарат колонного типа.

При производстве меди сернокислой в основном используют медные гранулы (гранулированная медь) с развитой поверхностью, что обеспечивает полноту контакта фаз. Основой процесса гранулирования и причиной получения пористой меди является повышенная растворимость печных газов (водорода, диоксида серы) в расплавленной меди и внезапное резкое уменьшение растворимости при ее застывании, вследствие чего газ выделяется из меди в атмосферу.

Существенным недостатком технологии получения медно-серных гранул, полученных путем введения в расплав серы с расходом 8–10 кг на 1 т меди и последующей разливки металла в воду, являлось неизбежное выделение значительного количества серосодержащего газа в атмосферу (не менее 90 % от вводимого в расплав), что ухудшало экологическую обстановку в процессе производства медных гранул. Замена серы на металлический кремний снижает количество выделяющегося серосодержащего газа, но приводит к постепенному накоплению в технологических растворах получения сернокислой меди мелкодисперсного, плохо фильтруемого шлама.

В последние годы была разработана технология грануляции меди без применения каких-либо добавок.

Переход на технологию получения бескремниевых гранул позволил исключить расход дорогостоящего кремния металлического, снизить расход природного газа и зашламленность технологических растворов, а также улучшить экологическую обстановку.

Использование более дисперсных медьсодержащих материалов, таких как медная окалина, цементационная медь, медные кеки-продукты очистки различных растворов от меди, при получении высокосортной продукции является недопустимым, т. к. приводит к ее загрязнению.

Основными примесями, определяющими сортность сульфата меди (II) и никеля сернокислого, являются железо, мышьяк и нерастворимый остаток, включающий сурьму, свинец, висмут, олово, мышьяк и другие элементы. Поэтому для повышения качества товарной продукции возникает острая необходимость в организации технологии очистки отработанного электролита от примесей.

Одной из основных проблем производства сульфатов меди и никеля является рациональная очистка электролита от мышьяка, который снижает сортность меди сернокислой и осложняет показатели процесса обезмеживания. Вредное влияние мышьяка возрастает по мере сокращения объемов раствора за счет упаривания и кристаллизации.

Для очистки растворов от мышьяка используют химические (гидролиз, осаждение), электрохимические (электроэкстракция), экстракционные и сорбционные технологии.

Наиболее простым способом удаления мышьяка является его осаждение в виде труднорастворимых соединений арсената меди и железа. Для очистки

растворов от мышьяка используют и железосодержащие материалы — магнетит (Fe_3O_4), феррит кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), конверторный шлак и др. Достаточно большой интерес вызывает процесс гидролитической очистки отработанного серноокислого электролита от мышьяка.

К интенсивным приемам удаления мышьяка из серноокислых растворов относится автоклавная окислительная нейтрализация в присутствии ионов Fe (II). Процесс основан на окислении ионов Fe (II) и As (III), их последующем гидролизе при определенной кислотности и образовании осадка арсената железа. Значительный интерес представляют безреагентные методы, например электролитическое осаждение мышьяка. Однако использование данного способа весьма опасно в экологическом отношении (выделение мышьяковистого водорода) и недостаточно эффективно. Большие возможности для вывода из серноокислых растворов мышьяка, сурьмы и разделения меди и никеля создают сорбционные и экстракционные процессы.

Извлечение никеля в виде товарного продукта является завершением цикла электролитного производства. Получение солей никеля серноокислого осложнено неблагоприятным соотношением Cu: Ni: H_2SO_4 в растворе, повышенным содержанием мышьяка и высокими требованиями к качеству товарного продукта. В этих условиях наиболее приемлем способ, состоящий из операций электроэкстракции меди из конечного раствора технологии получения серноокислой меди, некондиционных кристаллов никеля серноокислого, очистки от примесей (Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}) растворов, полученных при их растворении, и получения товарных кристаллов никеля серноокислого в процессе выпарки-кристаллизации.

Удаление меди из конечного раствора технологии получения меди серноокислой проходит в процессе электролиза с малорастворимыми анодами. Для увеличения стойкости свинцовых анодов вводятся легирующие добавки. Срок службы Pb — Sb анодов составляет не более 1,2–1,5 лет.

Улучшенными эксплуатационными характеристиками обладают свинцово-кальциево-оловянные аноды (Ca 0,06–0,09 %, Sn 1,3–1,5 %). Кальций придает аноду механическую прочность и препятствует его деформации, а добавление олова снижает скорость коррозии и улучшает проводимость анода. Это способствует увеличению срока службы Pb — Ca — Sn анодов до 2,5–3,8 лет.

Замкнутый цикл производства никеля серноокислого способствует накоплению в технологических растворах таких примесей, как кальций, магний, калий, натрий и азот, что в дальнейшем приводит к снижению качества товарных солей никеля серноокислого по сумме щелочных и щелочноземельных металлов. Осаждение кальция и магния из технологии получения солей никеля серноокислого с использованием фторсодержащих реагентов приводит к потерям никеля до 20 % с образующимся осадком и обогащению растворов фтор-ионом, что вызывает необходимость либо футеровки используемого оборудования, либо использования оборудования, изготовленного

.....

из коррозионностойкого материала. В связи с этим наибольшее предпочтение имеет способ очистки никелевых серноокислых растворов с получением солей никеля (гидрата закиси никеля, карбоната никеля) с последующим их растворением и возвратом никеля в технологический цикл.

В производстве солей серноокислой меди и сульфата никеля используют современные вакуум-кристаллизационные установки, разработанные ОАО «СверНИИХиммаш», в которых воплощены технические решения, позволяющие обеспечить непрерывный режим работы установки, непрерывно проводить процесс упаривания на «кристалл» и регулировать размер кристаллов в циркулирующей суспензии.

Таким образом, рациональная схема переработки отработанного электролита медерафинировочного передела, обеспечение вывода примесей из технологического цикла и использование современного оборудования позволяют получать товарные соли сульфата меди и никеля, которые конкурентоспособны на европейском рынке сбыта.

Библиографический список

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч 1/М. Е. Позин. — Л.: Химия, 1970. — 793 с.
2. Рафинирование меди/В. А. Козлов, С. С. Набойченко, Б. Н. Смирнов. — М.: Металлургия, 1992. — 268 с.
3. Металлургия меди, никеля и кобальта. Ч 1/И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1977. — 295 с.
4. Процессы и аппараты цветной металлургии/С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, А. П. Дорошкевич [и др.]; под ред. С. С. Набойченко. — 2-е изд., доп. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. — 700 с.
5. Вассерман И. М. Производство минеральных солей / И. М. Вассерман. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: ГНТИХЛ, 1962. — 439 с.
6. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Т 1/С. С. Набойченко, Я. М. Шнеерсон, М. И. Калашникова [и др.]; под ред. С. С. Набойченко. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008. — 376 с.
7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. — М.: Альянс, 2005. — 751 с.
8. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности/Л. Н. Матусевич. — М.: Химия, 1968. — 304 с.
9. Иониты в цветной металлургии/К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов [и др.]: под ред. К. Б. Лебедева. — М.: Металлургия, 1975. — 352 с.

Глоссарий основных терминов

Электролит (Electrolyte) — вещество, которое проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы, что происходит в растворах и расплавах, или движения ионов в кристаллических решетках твердых электролитов. Примерами электролитов могут служить водные растворы кислот, солей и оснований и некоторые кристаллы (например, иодид серебра, диоксид циркония). Электролиты — проводники второго рода, вещества, электропроводность которых обусловлена подвижностью ионов.

Электроэкстракция (Electroextraction) — является электрохимическим методом выделения металла из раствора. Раствор обычно получается путем выщелачивания (избирательного растворения) металлосодержащих руд, рудных концентратов или промежуточных продуктов (полупродуктов) металлургического производства. В отличие от электролитического рафинирования при электроэкстракции применяются нерастворимые аноды. В ходе электролиза выделяемый металл осаждается на катоде, на аноде же происходит образование кислоты.

Сульфат меди II (Copper sulphate) — неорганическое бинарное соединение, медная соль серной кислоты с формулой CuSO_4 . Нелетучее, не имеет запаха. Безводное вещество, бесцветное, непрозрачное, очень гигроскопичное. Кристаллогидраты — прозрачные негигроскопичные кристаллы различных оттенков синего с горьковато-металлическим вкусом, на воздухе постепенно выветриваются (теряют кристаллизационную воду). Сульфат меди (II) хорошо растворим в воде. Из водных растворов кристаллизуется голубой пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос.

Никель сернокислый (Nickel sulfate) — соль серной кислоты и 2-х валентного никеля. NiSO_4 — бело-желтые кристаллы, хорошо растворимы в воде, очень гигроскопичны. Кристаллогидрат сульфата никеля (II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ называют никелевым купоросом, который представляет собой кристаллы изумрудно-зеленого цвета.

Нейтрализация (Neutralization) — реакция взаимодействия кислоты с основанием, в результате которой образуются соль и вода.

Карбонат никеля (Nickel carbonate) — неорганическое соединение, соль металла никеля и угольной кислоты с формулой NiCO_3 , желтые или зеленые кристаллы, не растворяется в воде, образует кристаллогидраты.

Очистка (Refining, purification) — процесс удаления примесей.

Качество (Quality) — совокупность свойств продукции, обуславливающих ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением.

Параметр (Parameter) — величина, значения которой служат для различения групп элементов некоторого множества между собой. Технический параметр — физическая величина, характеризующая какое-нибудь свойство технического устройства, системы, явления или процесса.

Циркуляция (Circulation) — круговорот, обращение. Циркуляция в теплотехнике — движение теплоносителя по замкнутому контуру в котлах, системах отопления.

Плотность тока (Current density) — векторная физическая величина, имеющая смысл силы тока, протекающего через единицу площади.

Стабилизация (Stabilization) — предотвращение изменения параметров под действием дестабилизирующих факторов.

Выпарка (Residue) — получение осадка в результате превращения жидкости раствора в пар.

Раствор (Solution) — однофазная система переменного, или гетерогенного, состава, состоящая из двух или более компонентов.

Кристаллизация (Crystallization) — процесс фазового перехода вещества из жидкого состояния в твердое кристаллическое с образованием кристаллов. Кристаллизация — фазовый переход вещества из состояния переохлажденной (пересыщенной) маточной среды в кристаллическое соединение с меньшей энергией. Избыточная энергия выделяется в виде скрытой теплоты кристаллизации.

Сушка (Drying) — процесс принудительного удаления жидкости (чаще всего влаги/воды, реже иных жидкостей, например летучих органических растворителей) из веществ и материалов.

Центрифугирование (Centrifugation) — разделение неоднородных систем (напр., жидкость — твердые частицы) на фракции по плотности при помощи центробежных сил. Центрифугирование осуществляется в аппаратах, называемых центрифугами. Центрифугирование применяется для отделения осадка от раствора, для отделения загрязненных жидкостей, разделения эмульсий.

Спекание (Agglomeration) — в технике, процесс получения твердых и пористых материалов (изделий) из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при повышенных температурах; часто при спекании меняются также физико-химические свойства и структура материала.

Печь (Furnace, kiln) — устройство для получения высокой температуры, необходимой в том или ином технологическом процессе (выпечка хлеба, обжиг керамики, термообработка металлов, лабораторные исследования).

Плавление (Melting) — это процесс перехода тела из кристаллического твердого состояния в жидкое, то есть переход вещества из одного агрегатного состояния в другое. Плавление происходит с поглощением удельной теплоты плавления и является фазовым переходом первого рода, которое сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости в конкретной для каждого вещества температурной точке превращения — температура плавления.

Товарный продукт (Commercial product) — продукция, которую можно предложить для рынка и которая будет удовлетворять потребности потребителей.

Кек (Cake) — дисперсная фаза шламовых суспензий, отделяемая от жидкой фазы на стадии фильтрации.

Гранулы (Granules) — комбинированные сухие сыпучие вещества и смеси или отдельные твердые дозированные и недозированные субстраты, спрессованные в виде крупинки шарообразной, неправильной кубической или цилиндрической формы.

Примесь (Impurity element) — химический элемент, перешедший в состав сплава в процессе его производства как технологическая добавка или как составляющее шихтовых материалов.

Приложение 2

Темы рефератов

1. Сравнительный анализ и характерные особенности технологий получения сульфата меди и никеля сернокислого.
2. Основные сходства и различия в технологиях переработки отработанного электролита, выводимого из процесса электролитического рафинирования меди.
3. Основные технологические факторы и способы дальнейшего совершенствования процесса получения солей сернокислой меди и никеля сернокислого.
4. Оптимизация процесса растворения металлической меди в сернокислых растворах.
5. Возможные варианты вывода мышьяка из технологии получения солей сульфата меди и никеля сернокислого.
6. Особенности сорбционного и экстракционного выделения мышьяка из сернокислых растворов.
7. Анализ электродных процессов, протекающих при электроэкстракции меди.
8. Повышение технико-экономических показателей процесса получения сернокислой меди и никеля сернокислого.
9. Характеристика работы основного технологического оборудования при получении солей сульфата меди и никеля сернокислого.
10. Возможность получения солей сульфата меди с низким содержанием мышьяка.
11. Совершенствование технологии вывода примесей из процесса получения солей никеля сернокислого.

Приложение 3

Пример технологических расчетов

Очистка никелевых растворов купоросного цеха от меди, цинка и железа за сепарированным мелом

1) Расчет массы сепарированного мела на очистку.

На очистку поступает 3 раствора:

1 — раствор черногового никеля сернокислого объемом $V^{(1)} = 2,3 \text{ м}^3$, содержащий $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} = 3 \text{ кг/м}^3$ серной кислоты, $\rho_{\text{Cu}}^{(1)} = 0,36 \text{ кг/м}^3$ меди, $\rho_{\text{Zn}}^{(1)} = 3,91 \text{ кг/м}^3$ цинка и $\rho_{\text{Fe}}^{(1)} = 0,36 \text{ кг/м}^3$ железа;

2 — раствор после растворения NiCO_3 объемом $V^{(2)} = 0,664 \text{ м}^3$, содержащий $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)} = 5,8 \text{ кг/м}^3$ серной кислоты, $\rho_{\text{Cu}}^{(2)} = 0,028 \text{ кг/м}^3$ меди, $\rho_{\text{Zn}}^{(2)} = 0,07 \text{ кг/м}^3$ цинка и $\rho_{\text{Fe}}^{(2)} = 0,028 \text{ кг/м}^3$ железа;

3 — раствор маточный чистового цикла объемом $V^{(3)} = 1 \text{ м}^3$, содержащий $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(3)} = 7,1 \text{ кг/м}^3$ серной кислоты, $\rho_{\text{Cu}}^{(3)} = 0,0156 \text{ кг/м}^3$ меди, $\rho_{\text{Zn}}^{(3)} = 0,06 \text{ кг/м}^3$ цинка и $\rho_{\text{Fe}}^{(3)} = 0,01 \text{ кг/м}^3$ железа.

Объем исходной смеси (исходного раствора) на очистку составляет

$$V^{(\text{исх})} = V^{(1)} + V^{(2)} + V^{(3)} = 2,3 + 0,664 + 1 = 3,964 \text{ м}^3.$$

Числа молей серной кислоты, меди и цинка в исходном растворе рассчитываются по формулам, моль:

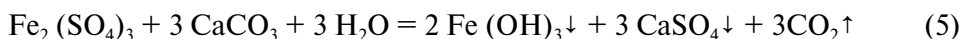
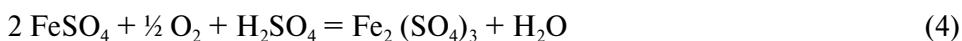
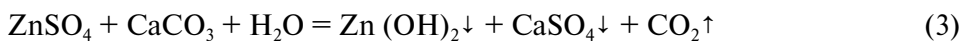
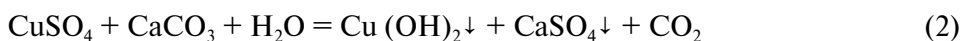
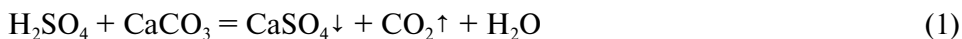
$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(\text{исх})} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} V^{(1)} + \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)} V^{(2)} + \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(3)} V^{(3)}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{3 \cdot 2,3 + 5,8 \cdot 0,664 + 7,1 \cdot 1}{0,098} = 182,2;$$

$$n_{\text{Cu}}^{(\text{исх})} = \frac{\rho_{\text{Cu}}^{(1)} V^{(1)} + \rho_{\text{Cu}}^{(2)} V^{(2)} + \rho_{\text{Cu}}^{(3)} V^{(3)}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{0,36 \cdot 2,3 + 0,028 \cdot 0,664 + 0,0156 \cdot 1}{0,0635} = 13,6;$$

$$n_{\text{Zn}}^{(\text{исх})} = \frac{\rho_{\text{Zn}}^{(1)}V^{(1)} + \rho_{\text{Zn}}^{(2)}V^{(2)} + \rho_{\text{Zn}}^{(3)}V^{(3)}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{3,91 \cdot 2,3 + 0,07 \cdot 0,664 + 0,06 \cdot 1}{0,065} = 140,3;$$

$$n_{\text{Fe}}^{(\text{исх})} = \frac{\rho_{\text{Fe}}^{(1)}V^{(1)} + \rho_{\text{Fe}}^{(2)}V^{(2)} + \rho_{\text{Fe}}^{(3)}V^{(3)}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{0,36 \cdot 2,3 + 0,028 \cdot 0,664 + 0,01 \cdot 1}{0,056} = 15,3.$$

Согласно приведенным ниже стехиометрическим уравнениям, протекающим при очистке реакций:



для чисел молей серной кислоты, меди, цинка, железа и кальция имеют место следующие равенства, моль:

$$(1) \ n_{\text{Ca}}^{(\text{p.1})} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(\text{исх})} = 182,2,$$

$$(2) \ n_{\text{Ca}}^{(\text{p.2})} = n_{\text{Cu}}^{(\text{исх})} = 13,6,$$

$$(3) \ n_{\text{Ca}}^{(\text{p.3})} = n_{\text{Zn}}^{(\text{исх})} = 140,3,$$

$$(5) \ n_{\text{Ca}}^{(\text{p.5})} = \frac{3}{2} n_{\text{Fe}}^{(\text{исх})} = \frac{3}{2} \times 15,3 = 23,0.$$

С учетом этого рассчитаем массу кальция, расходуемого по каждой реакции, кг:

$$(1) \ m_{\text{Ca}}^{(\text{p.1})} = n_{\text{Ca}}^{(\text{p.1})} M_{\text{Ca}} = 182,2 \cdot 0,040 = 7,3,$$

$$(2) \ m_{\text{Ca}}^{(\text{p.2})} = n_{\text{Ca}}^{(\text{p.2})} M_{\text{Ca}} = 13,6 \cdot 0,040 = 0,54,$$

$$(3) m_{Ca}^{(p.3)} = n_{Ca}^{(p.3)} M_{Ca} = 140,3 \cdot 0,040 = 5,6,$$

$$(5) m_{Ca}^{(p.5)} = n_{Ca}^{(p.5)} M_{Ca} = 23,0 \cdot 0,040 = 0,92.$$

В сепарированном меле массовый процент кальция составляет 39,7 % (массовая доля $\varphi_{Ca}^{(мел)} = 0,397$). Тогда на каждую реакцию потребуются следующие массы мела, кг:

$$(1) m_{мел}^{(p.1)} = m_{Ca}^{(p.1)} / \varphi_{Ca}^{(мел)} = 7,3 / 0,397 = 18,4,$$

$$(2) m_{мел}^{(p.2)} = m_{Ca}^{(p.2)} / \varphi_{Ca}^{(мел)} = 0,54 / 0,397 = 1,36,$$

$$(3) m_{мел}^{(p.3)} = m_{Ca}^{(p.3)} / \varphi_{Ca}^{(мел)} = 5,6 / 0,397 = 14,1,$$

$$(5) m_{мел}^{(p.5)} = m_{Ca}^{(p.5)} / \varphi_{Ca}^{(мел)} = 0,92 / 0,397 = 2,3.$$

Следует отметить, что для обеспечения полноты прохождения очистки кратность избытка мела по меди должна быть не менее 20. С учетом этого масса мела на реакцию 2 составит

$$m_{мел, изб}^{(p.2)} = 20 m_{мел}^{(p.2)} = m_{мел, изб}^{(p.2)} = 20 \cdot 1,36 = 27,2 \text{ кг}.$$

Таким образом, общая масса сепарированного мела для проведения очистки будет, кг:

$$m_{мел} = m_{мел}^{(p.1)} + m_{мел, изб}^{(p.2)} + m_{мел}^{(p.3)} + m_{мел}^{(p.5)} = 18,4 + 27,2 + 14,1 + 2,3 = 62.$$

2) Составление материального баланса очистки по меди, цинку, железу.

Пусть на очистку поступают те же три раствора, что указаны в пункте 1. Рассчитаем сначала массу меди, цинка и железа в этих растворах:

1 — раствор черногового никеля сернокислого, кг:

$$m_{Cu}^{(1)} = \rho_{Cu}^{(1)} V^{(1)} = 0,36 \cdot 2,3 = 0,828,$$

$$m_{Zn}^{(1)} = \rho_{Zn}^{(1)} V^{(1)} = 3,91 \cdot 2,3 = 8,99,$$

$$m_{Fe}^{(1)} = \rho_{Fe}^{(1)} V^{(1)} = 0,36 \cdot 2,3 = 0,828,$$

2 — раствор после растворения NiCO_3 , кг:

$$m_{\text{Cu}}^{(2)} = \rho_{\text{Cu}}^{(2)} V^{(2)} = 0,028 \cdot 0,664 = 0,019,$$

$$m_{\text{Zn}}^{(2)} = \rho_{\text{Zn}}^{(2)} V^{(2)} = 0,07 \cdot 0,664 = 0,0465,$$

$$m_{\text{Fe}}^{(2)} = \rho_{\text{Fe}}^{(2)} V^{(2)} = 0,028 \cdot 0,664 = 0,019,$$

3 — раствор маточный чистового цикла, кг:

$$m_{\text{Cu}}^{(3)} = \rho_{\text{Cu}}^{(3)} V^{(3)} = 0,0156 \cdot 1 = 0,0156,$$

$$m_{\text{Zn}}^{(3)} = \rho_{\text{Zn}}^{(3)} V^{(3)} = 0,06 \cdot 1 = 0,06,$$

$$m_{\text{Fe}}^{(3)} = \rho_{\text{Fe}}^{(3)} V^{(3)} = 0,01 \cdot 1 = 0,01.$$

Было загружено 130 кг сепарированного мела. Получаемая при очистке суспензия подверглась фильтрации, затем отделенный осадок промывался водой 2 раза. Объем фильтрата $V^{(\Phi)} = 3,9 \text{ м}^3$, концентрации в нем, кг/м³: $\rho_{\text{Cu}}^{(\Phi)} = 0,01$, $\rho_{\text{Zn}}^{(\Phi)} = 0,001$, $\rho_{\text{Fe}}^{(\Phi)} = 0,01$. Объем первых промывных вод $V^{(\text{пв1})} = 0,7 \text{ м}^3$, концентрации в них, кг/м³: $\rho_{\text{Cu}}^{(\text{пв1})} = 0,005$, $\rho_{\text{Zn}}^{(\text{пв1})} = 0,0005$, $\rho_{\text{Fe}}^{(\text{пв1})} = 0,005$. Объем вторых промывных вод $V^{(\text{пв2})} = 0,7 \text{ м}^3$, концентрации в них, кг/м³: $\rho_{\text{Cu}}^{(\text{пв2})} = 0,005$, $\rho_{\text{Zn}}^{(\text{пв2})} = 0,0005$, $\rho_{\text{Fe}}^{(\text{пв2})} = 0,005$. Масса осадка влажного $m^{(\text{ос})} = 635 \text{ кг}$, массовые доли в нем: $\varphi_{\text{Cu}}^{(\text{ос})} = 0,0012$, $\varphi_{\text{Zn}}^{(\text{ос})} = 0,014$, $\varphi_{\text{Fe}}^{(\text{ос})} = 0,00135$.

Тогда массы меди, цинка, железа составляют в фильтрате, кг:

$$m_{\text{Cu}}^{(\Phi)} = \rho_{\text{Cu}}^{(\Phi)} V^{(\Phi)} = 0,01 \cdot 3,9 = 0,039,$$

$$m_{\text{Zn}}^{(\Phi)} = \rho_{\text{Zn}}^{(\Phi)} V^{(\Phi)} = 0,001 \cdot 3,9 = 0,0039,$$

$$m_{\text{Fe}}^{(\Phi)} = \rho_{\text{Fe}}^{(\Phi)} V^{(\Phi)} = 0,01 \cdot 3,9 = 0,039;$$

в первой промывке, кг:

$$m_{\text{Cu}}^{(\text{пв1})} = \rho_{\text{Cu}}^{(\text{пв1})} V^{(\text{пв1})} = 0,005 \cdot 0,7 = 0,004,$$

$$m_{\text{Zn}}^{(\text{пв1})} = \rho_{\text{Zn}}^{(\text{пв1})} V^{(\text{пв1})} = 0,0005 \cdot 0,7 = 0,0004,$$

$$m_{\text{Fe}}^{(\text{пв1})} = \rho_{\text{Fe}}^{(\text{пв1})} V^{(\text{пв1})} = 0,005 \cdot 0,7 = 0,004;$$

во второй промывке, кг:

$$m_{\text{Cu}}^{(\text{пв2})} = \rho_{\text{Cu}}^{(\text{пв2})} V^{(\text{пв2})} = 0,005 \cdot 0,7 = 0,004,$$

$$m_{\text{Zn}}^{(\text{пв2})} = \rho_{\text{Zn}}^{(\text{пв2})} V^{(\text{пв2})} = 0,0005 \cdot 0,7 = 0,0004,$$

$$m_{\text{Fe}}^{(\text{пв2})} = \rho_{\text{Fe}}^{(\text{пв2})} V^{(\text{пв2})} = 0,005 \cdot 0,7 = 0,004;$$

в осадке, кг:

$$m_{\text{Cu}}^{(\text{ос})} = \varphi_{\text{Cu}}^{(\text{ос})} m^{(\text{ос})} = 0,0012 \cdot 635 = 0,762,$$

$$m_{\text{Zn}}^{(\text{ос})} = \varphi_{\text{Zn}}^{(\text{ос})} m^{(\text{ос})} = 0,014 \cdot 635 = 8,89,$$

$$m_{\text{Fe}}^{(\text{ос})} = \varphi_{\text{Fe}}^{(\text{ос})} m^{(\text{ос})} = 0,00135 \cdot 635 = 0,857.$$

Полученные в ходе расчета результаты сведены в таблицу.

Таблица

**Баланс меди, цинка, железа на операции очистки никелевых растворов
сепарированным мелом**

Наименование	Кол-во, м ³ , кг	Медь		Цинк		Железо	
		кг/м ³ , %	кг	кг/м ³ , %	кг	кг/м ³ , %	кг
Поступило:							
Раствор чер- нового никеля сернокислого	2,3	0,36	0,828	3,91	8,99	0,36	0,828
Раствор после растворения NiCO ₃	0,664	0,028	0,019	0,07	0,0465	0,028	0,019
Раствор маточ- ный чистового цикла	1	0,0156	0,016	0,06	0,06	0,01	0,01
Сепарирован- ный мел	130	—	—	—	—	—	—
Всего:	—	—	0,862	—	9,10	—	0,857
Получено:							
Фильтрат	3,9	0,3	0,039	0,001	0,0039	0,01	0,039
Промвода 1	0,7	0,051	0,004	0,0005	0,0004	0,005	0,004
Промвода 2	0,7	0,015	0,004	0,0005	0,0004	0,005	0,004
Осадок (вл.)	635	0,0058	0,762	1,4	8,89	0,135	0,857
Всего:	—	—	0,808	—	8,895	—	0,903
Дебаланс	—	—	0,054	—	0,205	—	—0,047

Учебное издание

Лебедь Андрей Борисович
Акулич Людмила Федоровна
Набойченко Станислав Степанович

**ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ СУЛЬФАТА МЕДИ
И НИКЕЛЯ СЕРНОКИСЛОГО
НА ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»**

Редактор О. С. Смирнова
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 19.02.2015. Формат 70×100 1/16.
Бумага писчая. Плоская печать. Гарнитура Newton.
Уч.-изд. л. 8,6. Усл. печ. л. 11,0. Тираж 300 экз.
Заказ 17.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru



ЛЕБЕДЬ АНДРЕЙ БОРИСОВИЧ

д-р техн. наук, технический университет УГМК



АКУЛИЧ ЛЮДМИЛА ФЕДОРОВНА

ОАО «Уралэлектромедь»



НАБОЙЧЕНКО СТАНИСЛАВ СТЕПАНОВИЧ

проф., д-р техн. наук, член-корреспондент РАН